



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

ALD로 증착한 SrTiO_3 박막의
산화제에 따른 화학적, 전기적 특성
변화 및 증착 거동 메커니즘 분석

Effect of Oxygen Source on the Properties
and Growth Mechanism of SrTiO_3 Films
Grown by Atomic Layer Deposition

2016 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부

정 민 정

ALD로 증착한 SrTiO_3 박막의
산화제에 따른 화학적, 전기적 특성
변화 및 증착 거동 메커니즘 분석

Effect of Oxygen Source on the Properties
and Growth Mechanism of SrTiO_3 Films
Grown by Atomic Layer Deposition

지도교수 황 철 성

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2015년 12월

서울대학교 대학원
재 료 공 학
정 민 정

정민정의 공학석사 학위논문을 인준함
2015년 12월

위 원 장 _____ 김 형 준 (인)

부위원장 _____ 황 철 성 (인)

위 원 _____ 한 승 우 (인)

Abstract

SrTiO_3 (STO) 는 매우 높은 유전율(~ 300)을 가진 물질로 차세대 DRAM 커패시터 적용을 위해 원자층 증착법(Atomic layer deposition, ALD)을 이용한 증착 공정 개발 연구가 활발히 진행되고 있으나 기존 연구결과의 경우 산화력이 매우 높은 O_3 를 산화제로 사용하여 증착공정 중 하부 전극막이 열화되는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위해 산화제로 H_2O 를 사용하여 STO 박막의 ALD 공정을 개발하고 이에 대한 화학적, 전기적 특성을 평가하였으며 산화제 변화에 따라 나타난 STO ALD 공정의 증착거동을 분석하였다.

$\{\text{Sr}(\text{demamp})(\text{tmhd})\}_2$ 와 H_2O 를 이용하여 SrO ALD 증착공정을 확보하였으며 기 확보된 $\text{Ti}(\text{MeO})_3(\text{CpMe}_5)$ 와 O_3 를 이용한 TiO_2 ALD 공정을 이용하여, Ru 기판의 열화를 효과적으로 감소시키면서도 stoichiometric 하고 carbon-contamination free 한 STO 박막의 ALD 공정을 확보하였다.

이렇게 증착된 STO 박막과 Ru 하부전극, RuO_2 상부전극을 이용하여 metal-insulator-metal (MIM) 커패시터를 제작하여 STO 박막의 전기적 특성 평가를 진행하였다. H_2O 를 SrO ALD 공정의 산화제로 사용한 STO 박막(H_2O -STO)의 bulk 유전율은 기존에 보고된 O_3 를 SrO ALD 의 산화제로 사용한 STO ALD 박막(O_3 -STO)에 비해 큰 폭으로 향상된 238 로 나타났으며, 이러한 bulk 유전율 향상의 원인 중 하나는 늘어난 증착 공정 시간에 따른 STO

박막의 결정성 향상으로 확인된다. 또한, 하부 전극막 열화 감소로 박막의 roughness 가 감소하여 누설전류 특성 역시 향상되었으며 이를 통해 10^{-7} A/cm^2 @0.8 V 이하의 누설전류에서 등가 산화막 두께 0.62 nm 를 얻을 수 있었다. 따라서 $\text{H}_2\text{O-SrO}$ 공정을 통해 STO 박막의 물성 및 이를 이용한 MIM 커패시터의 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있었다.

SrO 증착 공정과 TiO_2 증착 공정에 서로 다른 산화제를 사용하여 STO 박막을 증착할 때 나타나는 특이한 증착 거동에 대한 분석을 진행하였다. TiO_2 -ALD 공정의 산화제는 O_3 로 동일하더라도 SrO-ALD 공정의 산화제가 O_3 에서 H_2O 로 바뀌면 Sr 의 증착량이 아닌 Ti 의 증착량이 크게 감소하였는데 이는 SrO-ALD 전구체인 $\{\text{Sr}(\text{demamp})(\text{tmhd})\}_2$ 이 가지는 oxygen scavenging effect 에 기인함을 알 수 있었다. 또한 SrO-ALD 산화제에 따른 표면 termination 변화 역시 $\text{Ti}(\text{MeO})_3(\text{CpMe}_5)$ 의 흡착량을 변화시켜 Ti 증착량에 영향을 미칠 것으로 여겨진다.

주요어 : SrTiO_3 , 원자층증착법, DRAM, 커패시터, H_2O , O_3 , 산화제, 결정성, 증착 거동, oxygen scavenging effect

학 번 : 2014-21472

정민정

Table of Contents

Abstract	i
Table of Contents	iii
List of Tables.....	vi
List of Figures	vii
1. 서론	1
2. 문헌연구	3
2.1. Atomic Layer Deposition (ALD, 원자층증착법).....	3
2.2. Properties of SrTiO ₃	7
2.3. Precursors for SrTiO ₃ films deposition	9
2.4. Fabrication of SrTiO ₃ films by ALD.....	11
3. 실험 및 분석방법	15
3.1. ALD 시스템	15
3.2. ALD를 이용한 SrTiO ₃ 박막 증착	17
3.3. 시편 준비 및 증착된 박막 분석.....	21
4. 결과 및 논의	23

4.1. H ₂ O 산화제 사용 시 SrTiO ₃ 박막의 ALD 공정 조건	
확보	23
4.1.1. H ₂ O 산화제 사용 시 SrO 박막의 ALD 공정 조건	
및 증착 거동	23
4.1.2. H ₂ O 산화제를 이용하여 SrO 증착 시 SrTiO ₃ 박막의	
ALD 공정 조건	28
4.2. H ₂ O 산화제를 이용해 증착 된 SrTiO ₃ 박막의 화학적,	
전기적 특성 분석	34
4.2.1. SrTiO ₃ 박막의 화학적 특성 분석	34
4.2.2. SrTiO ₃ 박막의 전기적 특성 분석	40
4.3 . SrTiO ₃ 박막의 증착 거동 메커니즘 분석	50
4.3.1. 산화제와 증착 순서에 따른 SrTiO ₃ 박막의 증착 거동	
변화	50
4.3.2. TiO ₂ 박막의 증착 거동 메커니즘 분석	53
4.3.3. SrO 박막의 증착 거동 메커니즘 분석	60
5. 결론	66
Reference	69

List of Publications	70
Abstract (in English)	73

List of Tables

Table 2.1 Properties of crystalline SrTiO_3	8
Table 4.1 Variations in deposition amount (layer densities) according to oxidant and deposition sequence.....	52
Table 4.2 Standard formation energy of the various materials at 600K.....	56
Table 4.3 Variations in deposition amount (layer densities) according to ratio of TiO_2 layer deposited right after SrO layer.....	59

List of Figures

Figure 2.1. Schematic illustration of one ALD reaction cycle ^[1]	5
Figure 2.2. Scheme of (a) an ALD processing window limited by (b) precursor condensation, (c) insufficient reactivity, (d) precursor decomposition and (e) precursor desorption. If the deposition rate is dependent on the number of available reactive sites as in (f), actual ALD window cannot be observed. ^[4]	6
Figure 2.3. Cubic perovskite crystal structure of SrTiO ₃ ^[6]	8
Figure 2.4. Schematic cross-section of the capacitor stack after dielectric deposition made by (a) IMEC (b) SNU	13
Figure 2.5. (Color online) (a) Capacitance-voltage (C-V) and (b) current density-voltage (J-V) curves, respectively, of 20-nm-thick STO films grown at 370 °C on a Ru electrode. The inset figure in (a) shows the variations in the capacitance density and dielectric loss as a function of measurement frequency of the sample with the seed layer. The inset J vs t _{ox} graph in (b) shows the superior	

performance of the STO films with the high deposition	
temperature process (red) compared with the low temperature	
process (black). ^[8]	14
Figure 3.1. Molecule structure of $\{\text{Sr}(\text{demamp})(\text{tmhd})\}_2$	18
Figure 3.2. Molecule structure of $\text{Ti}(\text{MeO})_3(\text{CpMe}_5)$	18
Figure 3.3. Schematic diagram of ALD process of SrTiO_3	20
Figure 4.1. The variations in the Sr layer densities of the SrO films as a	
function of the times of the precursor injection, precursor purge,	
H ₂ O injection, and H ₂ O purge time on (a) Ru, and (b) Si	
substrates. (c) Summary of variations in the Sr layer density as a	
function of the precursor injection time on the Ru and Si	
substrates.	25
Figure 4.2. Comparison of the growth behavior of the SrO films deposited	
with O ₃ and H ₂ O on various substrates	26
Figure 4.3. Comparison of Ru layer density of the SrO films deposited with	
O ₃ (denoted as SO) and H ₂ O (SH) on Ru substrates.	27
Figure 4.4. Variations in the cation composition ratio as a function of	

subcycle ratio according to deposition sequence.....	31
Figure 4.5. Glancing angle mode x-ray diffraction patterns of <i>in situ</i> crystallized (20nm) STO films deposited with TOSH and TOTOSHS sequence on the Ru substrate.....	32
Figure 4.6. X-ray reflectivity spectra of in situ crystallized STO films (18nm) deposited with TOSO, TOSH, TOTOSHS sequence. These plots were enlarged near the critical angle. ^[12]	33
Figure 4.7. The AES depth profile of STO films deposited with (a) TOSO, (b) TOSH, and (c) TOTOSHS sequence on the Ru substrate.	36
Figure 4.8. The XP spectra of (a) C 1s, (b) O 1s, and (c) N 1s before surface etching and (c) C 1s, (d) O 1s after surface etching of STO films deposited with TOSO, TOSH, and TOTOSHS sequence on the Ru substrate.....	37
Figure 4.9. Comparison of Ru layer density of the SrTiO ₃ films deposited with TOSO, TOSH, and TOTOSHS sequence on the Ru substrate.....	38
Figure 4.10. AFM image of the in situ crystallized STO films deposited with	

(a)TOSO, (b)TOSH, and (c)TOTOSHS sequence on the Ru substrate.....	39
--	----

Figure 4.11. Variations in the equivalent oxide thickness of <i>in situ</i> crystallized STO films deposited with (a) H ₂ O, and (c) O ₃ as a function of the physical thickness of the STO films. Leakage current density (measured at 0.8V) vs. equivalent oxide thickness plot of <i>in situ</i> crystallized STO films deposited with (b) H ₂ O, and (d) O ₃ , respectively.	42
---	----

Figure 4.12. (a) Leakage current density vs. applied voltage plot with respect to the physical thickness of <i>in situ</i> crystallized STO films deposited with H ₂ O and O ₃ . (b) Leakage current density (measured at 0.8V) vs. physical thickness plot of <i>in situ</i> crystallized STO films deposited with H ₂ O and O ₃	43
--	----

Figure 4.13. (a) Variations in the equivalent oxide thickness of <i>in situ</i> crystallized STO films deposited with O ₃ increasing Ar purge time. (b) Leakage current density (measured at 0.8V) vs. equivalent oxide thickness plot of <i>in situ</i> crystallized STO films	
--	--

deposited with O ₃ increasing Ar purge time.....	45
Figure 4.14. (a) Variations in the equivalent oxide thickness of <i>in situ</i>	
crystallized STO films deposited with O ₃ increasing Ar purge	
time. (b) Leakage current density (measured at 0.8V) vs.	
equivalent oxide thickness plot of <i>in situ</i> crystallized STO films	
deposited with O ₃ increasing Ar purge time.....	46
Figure 4.15. The cross-sectional transmission electron microscopy image of	
the 16-nm-thick <i>in situ</i> crystallized STO films deposited with (a)	
H ₂ O, and (b) O ₃	48
Figure 4.16. The cross-sectional transmission electron microscopy image of	
the <i>in situ</i> crystallized STO films deposited with (a) H ₂ O, and (b)	
O ₃	49
Figure 4.17. Schmetic diagrams of the reaction flow of TiO ₂ deposition : (a)	
Ti precursor injection step, and (b) O ₃ injection step on SrO	
layer deposited with O ₃ (left-hand panel) or with H ₂ O (right-	
hand panel)	57
Figure 4.18. Schmetic of SrTiO ₃ films stack with variations in ratio of TiO ₂	

layer deposited right after SrO layer 58

Figure 4.19. Schmatic of SrTiO_3 films stack with variations in ratio of TiO_2

layer deposited right before SrO layer and oxidant of SrO layer 63

Figure 4.20. (a) The XP spectra of Ti 2p of STO films deposited in different

sequence (b) The XP spectra of Ti 2p of STO films. These plots

were enlarged near binding energy values of 458.5eV..... 64

Figure 4.21. Peak fits of Ti 2p spectra of STO films deposited with sequence

of (a) TOSH, (b) TOTOTOSH, (c) TOSO, (d) TOTOTOSO. 65

1. 서론

Dynamic random access memory (DRAM)는 반도체 소자 중 가장 대표적인 기억소자로 가전제품, 통신기기 및 산업기기 등에 널리 이용되어 왔다. DRAM은 switch 역할을 하는 하나의 트랜지스터와 데이터의 전하를 축적하는 하나의 캐퍼시터로 이루어져 캐퍼시터의 charging과 discharging을 반복하는 메커니즘으로 작동하는 charged based 메모리이다. 단순한 구조와 고집적화에 용이하다는 이점을 바탕으로 끊임없이 빠른 속도로 미세화가 진행되어 왔다. DRAM 메모리의 셀 면적이 미세화로 작아짐에 따라 셀 캐퍼시터의 capacitance를 일정 수준으로 계속 유지하기 위해서는 전극의 면적을 늘리거나 박막의 두께를 줄일 필요가 있다. 하지만 DRAM의 미세화가 점차 진행됨에 따라 면적과 두께를 조절하는 것만으로는 물리적 한계에 도달하였다. 이에 높은 유전율을 가지는 물질이 더욱 요구되는 상황이다. SrTiO_3 는 차세대 DRAM 캐퍼시터를 위해 고려되는 물질 중에 하나로 HfO_2 나 ZrO_2 등의 다른 유전물질과 비교해서 월등히 높은 유전율을 가진다.

본 논문에서는 DRAM 캐퍼시터에 응용될 수 있는 차세대 유전막 물질인 SrTiO_3 박막을 ALD 공정을 통하여 Ru 기판위에 증착하였다. 이전 연구에서 SrO 층의 산화제로 O_3 을 사용하여 증착했을 때 하부 Ru 기판이 열화되는 것을 확인한 바 있다. 따라서 본 논문에서는 동일한 Sr, Ti 전구체를 사용하고, 산화제로는 기존 O_3 에 비해

산화력이 상대적으로 낮은 H_2O 을 사용하였을 때에 증착한 박막의 화학적, 전기적 특성 변화에 대하여 분석하는데 초점을 맞추고 있다.

또한, SrTiO_3 박막은 SrO 층과 TiO_2 층을 번갈아 증착하여 이루어지는데, 이 때 사용한 산화제와 SrO 층과 TiO_2 층의 증착 순서에 따라 증착 거동의 차이를 보인다. 따라서 SrTiO_3 박막 증착 메커니즘에 대해 가설을 세우고, 실험을 통해 가설이 타당한지에 대해 논의하였다.

2. 문헌연구

2.1. Atomic Layer Deposition (ALD, 원자층증착법)

Atomic layer deposition (ALD, 원자층증착법)는 박막을 증착하는 방법 중에 하나로, 복잡한 3차원 구조에서 균일한 박막을 증착할 수 있어 주목 받고 있는 증착법이다.^[1] ALD는 CVD와 유사한 증착법으로, 기체 상태에서의 decomposition이 없는 전구체의 surface-controlled 반응을 토대로 하고 있다. ALD에서는 CVD에서와 동일하거나 유사한 전구체를 사용하게 되는데, ALD는 낮은 온도에서도 증착이 가능하다는 장점이 있다. 최적화된 ALD공정을 이용하면 두께를 정교하게 조절할 수 있기 때문에 균일한 박막이 요구될 때 적합하다. 또한 전구체의 pulsing ratio 조절만으로 쉽게 조성 조절과 doping이 가능하고, 자기제한적 반응에 의해 다성분계의 박막 증착에 비교적 쉽게 접근할 수 있다.^[2]

ALD 증착방법은 사이클 방식으로 진행되며, 2개의 전구체와 반응체를 사용하는 경우에 하나의 사이클은 4가지 단계로 이루어져 있고, 이는 그림2-1과 같다. ALD는 반응 표면과 주입되는 반응체 사이의 자기제한적 반응을 기본으로 한다. 첫 번째 단계에서는 전구체를 주입시키게 되는데, 이 때 전구체는 반응 표면과 두 가지 종류의 흡착을 한다. Physisorb 된 전구체는 반응 표면과 반데르 발스(Van deer Waals) 인력에 의해 약한 결합을 하는 반면, chemisorb

된 전구체는 반응 표면과 이온결합 또는 공유 결합을 이루어 보다 강한 화학 결합을 하게 된다. 두 번째 단계에서는 앞선 단계에서 반응하지 못하고 남은 전구체와 physisorb 된 전구체 분자들을 제거하기 위해 불활성 기체인 아르곤(Ar) 또는 질소(N₂) 가스를 이용하여 purge 시킨다. 세 번째 단계에는 반응체를 주입시키면 표면의 원자층과 반응하여 고체 상의 반응 생성물과 기체 상의 부산물을 생성한다. 마지막 네 번째 단계에서 과잉 공급된 반응체와 생성된 부산물을 제거하기 위해 purge를 하여 하나의 반응 생성물원자층이 생성된다.^[3]

ALD의 자기 제한적 포화 메커니즘에 있어서 가장 중요한 변수는 증착 온도이다. 그림 2-2는 ALD 증착 기술의 process window로서 증착 온도에 따른 증착 속도를 나타낸 것이다. 저온에서는 증착률이 온도가 떨어짐에 따라 증가 또는 감소한다. 증가하는 경우는 전구체의 응축이 일어나고 있음을 의미하며, 감소하는 것은 전구체와 반응체가 반응을 일으키기에 에너지가 충분하지 않은 낮은 온도임을 의미한다. 증착온도가 변함에도 불구하고 증착 속도가 변하지 않는 범위를 ALD window라고 하며, 이 범위 내에서 이상적으로는 한 사이클 당 한 원자층이 증착된다. 고온에서 온도 증가에 따른 증착률 감소는 전구체의 탈착과 관련이 있으며, 증착률의 증가는 분해와 관련이 있다.^[3, 4]

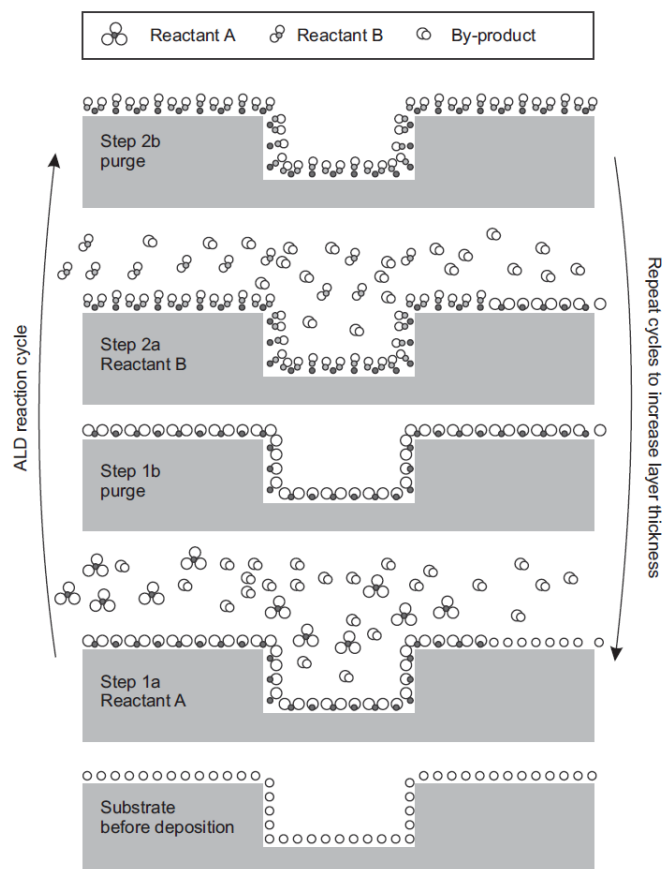


Figure 2.1. Schematic illustration of one ALD reaction cycle^[1]

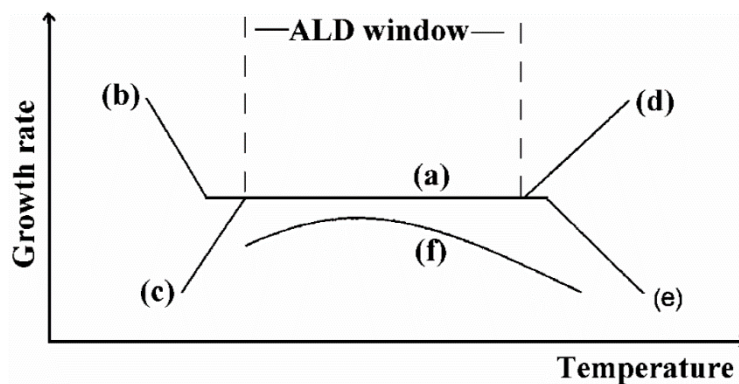


Figure 2.2. Scheme of (a) an ALD processing window limited by (b) precursor condensation, (c) insufficient reactivity, (d) precursor decomposition and (e) precursor desorption. If the deposition rate is dependent on the number of available reactive sites as in (f), actual ALD window cannot be observed.^[4]

2.2. Properties of SrTiO₃

Strontium titanate (SrTiO₃)는 높은 유전율로 인해 차세대 DRAM 캐퍼시터에 적용될 유전 물질로 각광받고 있는 물질 중 하나이다. SrTiO₃는 perovskite 구조를 가지는 복합산화물이다. Perovskite 구조의 물질들은 일반적으로 ABO₃ 화학식 단위를 가지는데, 이 때 A와 B는 두 개의 서로 다른 양이온이고, A가 B에 비해 더 큰 양이온이다. 이상적인 SrTiO₃ Perovskite cubic 결정구조는 그림 2-3과 같다. 큰 양이온 Sr이 cubic 단위 격자 모서리인 (0, 0, 0), Ti 이온이 정육면체의 중앙인 (1/2, 1/2, 1/2), 산소 음이온이 각 면의 중앙 (1/2, 1/2, 0)에 위치하게 된다.

SrTiO₃의 band gap 에너지는 3.25 eV^[5]이다. 유전율은 bulk crystalline SrTiO₃의 경우에는 300 정도로 ZrO₂, HfO₂ 등과 같은 다른 유전물질과 비교하였을 때 월등히 높은 값을 가진다. 이로 인해 10nm 이하의 박막 두께가 요구되고 있는 상황에서 SrTiO₃를 유전물질로 사용하게 되면 design-rule 감소에 따른 capacitance 감소를 막으면서 일정 수준 이상의 capacitance를 유지할 수 있을 것으로 기대된다.

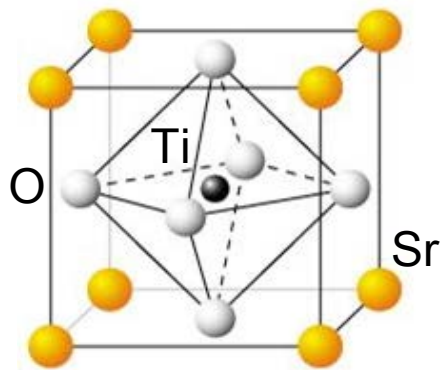


Figure 2.3. Cubic perovskite crystal structure of SrTiO₃^[6]

Table 2.1 Properties of crystalline SrTiO₃

Properties	
Molar mass	183.49 g/mol
Density	5.11 g/cm ³
Melting point	2,080 °C
Refractive index	2.394
Crystal structure	Perovskite (T >105K)
Band gap	3.25 eV
Dielectric constant	300 (at room T)

2.3. Precursors for SrTiO₃ films deposition

성공적인 ALD 공정을 위해서는 적절한 전구체의 선택이 중요한데, 일반적으로 좋은 ALD 전구체의 요구 조건을 간추리면 다음과 같다.^[4]

- 증착 온도에서의 충분한 휘발성
- 증착 온도에서 self-decomposition이 일어나지 않을 것
- 전구체가 표면에 반드시 흡착하거나 반응할 것
- 반응제에 대한 충분한 반응성
- 기판이나 성장하는 박막의 etching을 일으키지 않을 것

SrTiO₃의 경우 ALD 공정에 적합한 Ti 전구체는 상용화된 것이 다양하게 존재하는 반면, 적합한 Sr 전구체는 많지 않다는 문제가 있어 이에 대한 연구가 지연되어 왔다.

지금까지 본 연구 그룹이 진행해온 연구 내용은 다음과 같다. Sr(tmhd)₂ (tmhd = 2,2,6,6-tetramethylheptadionate) 전구체와 TTIP 전구체를 플라즈마로 활성화시킨 H₂O를 산화제로 하여 증착을 한 결과, 홀 구조에서 우수한 단차피복성을 나타내었다.^[7] 하지만 TTIP가 250 °C 이상에서는 decomposition이 발생하기 때문에 증착 온도를 더 높일 수 없다는 문제가 있었다. 후열처리 없이 SrTiO₃ 박막을 결정화시키기 위해서는 보다 높은 온도에서 증착할 필요가 있기 때문에 이를 위해서는 열적 안정성이 우수한 Ti 전구체가 요구되었다. 이에 Ti 전구체로 Ti(O-ⁱPr)₂(tmhd)₂ 가 도입되었다.^[8] 이 결과 별도의 후열처리 없이도 원하는 구조로 결정화된 SrTiO₃ 박막 증착이 가능

하였다. 하지만 $\text{Sr}(\text{tmhd})_2$ 전구체의 반응성이 낮아서 박막의 증착 속도가 매우 느려 양산화에 적합하지 않았다. 따라서 보다 높은 증착 속도를 확보하기 위해서는 기존 Sr 전구체에 비해 반응성이 큰 $\text{Sr}(\text{iPr}_3\text{Cp})_2$ 전구체를 도입하게 되었다.^[9] Sr 전구체의 대체로 인하여 6배 이상 증가된 성장 속도를 확보할 수 있었다. 그러나 Sr 전구체의 반응성이 너무 커서 초기 박막 성장 단계에서 과증착 현상이 나타났다. 이는 Ru 기판과 Sr 전구체 사이의 반응에 의해 박막이 CVD와 같은 성장 거동을 나타내는 것으로 이해된다. 이러한 초기 과증착 현상을 억제하기 위해서 기판과 박막 사이에 TiO_2 ^[9]나 Al_2O_3 ^[10]층을 삽입하는 연구가 진행되었다. 삽입으로 인해 초기 과증착 현상은 효과적으로 억제할 수 있었으나 해당 물질이 SrTiO_3 과 비교하여 낮은 유전율을 가지기 때문에 커패시터의 유전율 감소를 초래한다는 문제가 있었다. 이에 반응 억제를 위한 별도의 층 삽입 없이 초기 과증착 현상을 억제하기 위해 Ti 전구체를 좀 더 반응성이 큰 $\text{Ti}(\text{CpMe}_5)(\text{OMe})_3$ 전구체를 도입되었지만, 여전히 초기 이상 성장 거동이 나타났다.^[11] 따라서 효과적으로 초기 과증착 현상을 억제하기 위해서는 적절한 반응성을 가지는 Sr 전구체의 도입이 요구되었다. 이에 한국화학연구원(KRICT)로부터 새롭게 합성한 $\{\text{Sr}(\text{demamp})(\text{tmhd})\}_2$ 전구체를 제공받아 $\text{Ti}(\text{CpMe}_5)(\text{OMe})_3$ 전구체와 함께 산화제로는 O_3 을 사용하여 증착한 결과, 초기 이상 성장 거동이 억제되는 결과를 얻었다.^[12]

2.4. Fabrication of SrTiO₃ films by ALD

최근까지 ALD를 이용하여 SrTiO₃ 박막을 성장시키고 전기적 특성에
까지 보고한 논문들을 종합해보면, SrTiO₃ 박막을 성장시키는 방법
은 크게 두 가지로 정리할 수 있다.

첫 번째 방법은 Interuniversity Microelectronics Centre (IMEC) 연구
그룹에서 사용하는 방법으로 250 °C가량의 저온에서 ALD 공정을
진행한다.^[13-14] 해당 연구 그룹에서는 기존에 Sr과 Ti 원소의 구성
비율을 1:1로 하여 증착하는 방법 대신에 그림 2-4(a)에서와 같이
우선 TiO₂ 박막을 1nm 정도 증착한 다음, 그 위에 Sr-rich SrTiO₃ 박
막 [Sr / (Sr + Ti) ~ 62 at%] 을 증착하였다. 그리고 열처리를 진행하
여 두 층이 섞이면서 stoichiometric SrTiO₃ 박막이 되도록 하였다.
이 결과, 등가산화막 두께(EOT)는 0.4nm, 누설전류가 0.8V에서 10⁻⁷
A/cm² 이하로 우수한 전기적 특성을 확보하였다.^[14] 하지만 이러한
공정은 Sr-rich SrTiO₃ 박막의 유전율이 60-70 정도이기 때문에 더
높은 유전율을 확보하는데 한계가 있으며, 두께를 줄여나갈수록 두
층의 구분이 어려워 열처리 과정을 통해 나타나던 효과가 감소할
수 있다는 문제가 있다.

두 번째 방법은 본 연구 그룹에서 사용하는 방법으로, 370 °C의
고온에서 ALD 공정을 진행한다.^[8-12] 저온에서 증착한 SrTiO₃ 박막
은 원하는 perovskite 구조로 결정화가 되지 않기 때문에 별도의 후
열처리가 요구된다. 이러한 후열처리 과정에서 grain boundary를 따

라 micro-crack이나 void가 형성되고, 이들이 leakage path로 작용하여 높은 누설전류를 가져온다. 따라서 별도의 후열처리 없이 결정화된 SrTiO_3 박막을 성장시키기 위해서 고온에서 진행한다. 증착 방법은 그림 2-4(b)와 같다. 먼저 3-4nm 정도의 얇은 SrTiO_3 박막을 seed layer로서 증착한 다음, 600 °C 정도의 온도에서 열처리를 진행하여 결정화시킨다. 그리고 위에 main layer로서 SrTiO_3 박막을 증착하면 in-situ 결정화된 SrTiO_3 박막을 얻을 수 있다. 해당 방법은 별도의 후열처리가 요구되지 않기 때문에 그림2-5에서와 같이 우수한 전기적 특성 확보가 가능하다.^[8]

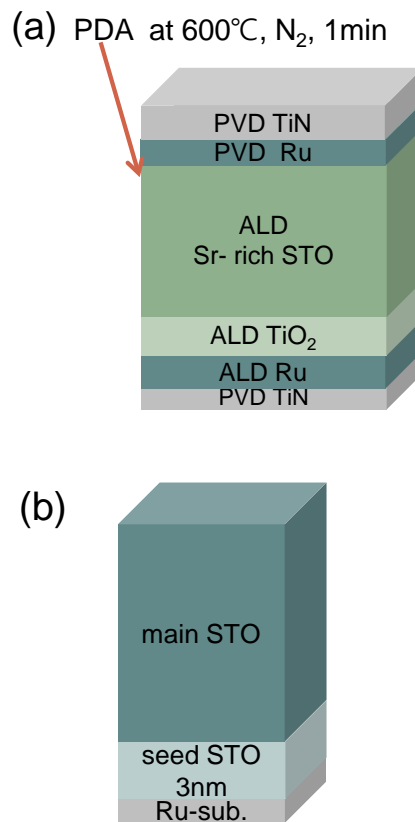


Figure 2.4. Schematic cross-section of the capacitor stack after dielectric deposition made by (a) IMEC (b) SNU

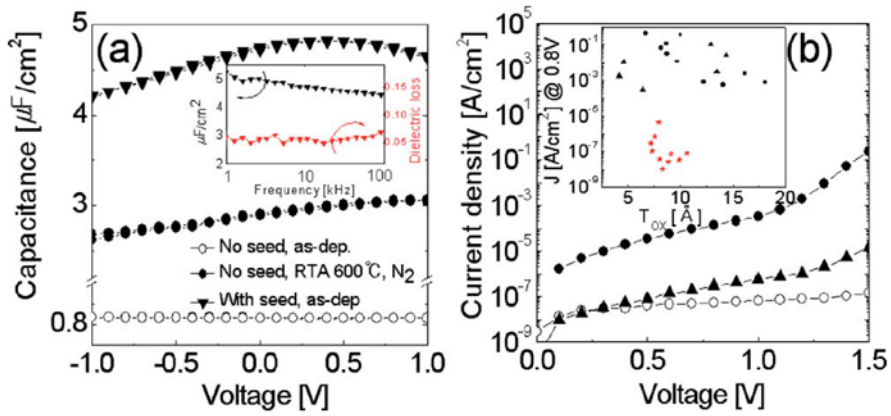


Figure 2.5. (Color online) (a) Capacitance-voltage (C-V) and (b) current density-voltage (J-V) curves, respectively, of 20-nm-thick STO films grown at 370 °C on a Ru electrode. The inset figure in (a) shows the variations in the capacitance density and dielectric loss as a function of measurement frequency of the sample with the seed layer. The inset J vs t_{ox} graph in (b) shows the superior performance of the STO films with the high deposition temperature process (red) compared with the low temperature process (black).^[8]

3. 실험 및 분석방법

3.1. ALD 시스템

본 연구에서는 SrTiO_3 박막 증착을 위해 ALD (CN1, PLUS-100)를 이용하였다. ALD 장비는 공정 반응기, 기체 전달 시스템, 오존발생기 (MKS, AX8560)로 구성되어 있다.

공정 반응기는 4 inch 웨이퍼 공정이 가능한 크기이며 traveling-wave 형태이다. 반응기의 온도는 내부 아래 쪽에 위치한 히터와 공정 중 과주입된 전구체나 반응체가 반응기의 벽에 흡착되는 것을 방지하기 위해 벽면 쪽의 온도를 올려 공정을 진행한다.

공정 반응기의 펌핑 시스템은 드라이 펌프 (EDWARDS, IQDP 80)를 이용한다. 최저 진공도는 30mTorr 이하이고, 공정 시 반응기로 Ar을 각 라인마다 200 sccm로 흘려주면 반응기의 압력은 0.7 ± 0.2 Torr 가 된다.

본 ALD 장비에는 Sr와 Ti 전구체가 연결되어 있다. 공정 과정에 전구체 소스가 기체 전달 라인에 응축되는 것을 방지하기 위해 라인 히터를 이용하여 전달 라인의 온도를 150 °C 이상으로 승온하였다. 본 ALD 장비는 각각 200sccm까지 흘려줄 수 있는 MFC(Mass Flow Controller)가 총 4개 장착되어 있으며, pneumatic valve와 manual valve를 이용하여 기체 라인을 열고 닫을 수 있다.

마지막으로 오존 발생기는 700sccm의 산소와 소량의 질소를 혼합

하여 plasma를 이용해 오존을 생성시킨다. 오존 농도는 plasma를 이용해 오존을 발생시키는 공간인 cell의 압력을 조절하여 변화시킬 수 있다. 오존 by-pass 용 rotary pump를 이용하여 공정 중에 오존이 반응기로 유입되는 것을 막아주도록 설계되어 있다.

3.2. ALD 를 이용한 SrTiO₃ 박막 증착

SrTiO₃ 박막을 증착하기 위해 Sr 전구체로는 그림 3-1의 구조를 가지는 {Sr(demamp)(tmhd)}₂, Ti 전구체로는 그림 3-2 구조를 가지는 Ti(MeO)₃(CpMe₅) 를, 산화제로는 SrO 층에 대해서는 H₂O, TiO₂ 층에 대해서는 O₃을 사용하였다. {Sr(demamp)(tmhd)}₂ 캐니스터는 140 °C로, Ti(MeO)₃(CpMe₅) 캐니스터는 80 °C로 가열하였으며, Ar 캐리어 가스를 이용해 거품을 발생 시켜 증발된 소스가 반응기로 주입될 수 있도록 하였다.

{Sr(demamp)(tmhd)}₂가 반응기로 주입되는 가스 전달 라인에 라인 히터를 이용하여 170 °C로 가열되었으며, Ti(MeO)₃(CpMe₅)가 반응기로 주입되는 가스 전달라인 역시 라인 히터를 이용하여 150 °C로 가열하였다.

오존 농도는 250 g/m³ 로 유지하였고, 물은 증류수를 사용하였다. Sr, Ti 전구체가 반응기까지 전달되도록 반응기로 유입되는 Ar 캐리어 가스를 각각 200 sccm 의 유량으로 흘려주었다. 반응기의 공정 압력은 0.7 Torr로 유지하였고, 증착 온도는 370 °C에서 ALD 공정을 진행하였다. 증착에는 Ru (30nm) / Ta₂O₅ (8nm) / SiO₂ (100nm) / Si 웨이퍼를 기판으로 사용하였다.

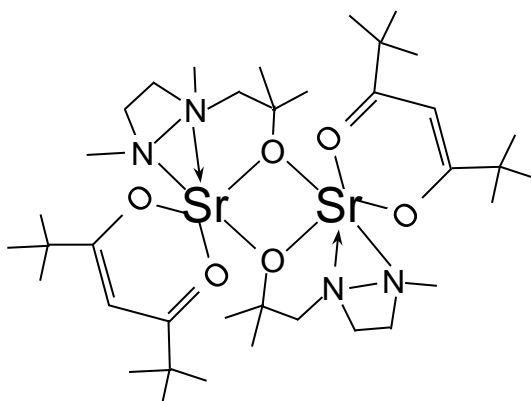


Figure 3.1. Molecule structure of $\{\text{Sr}(\text{demamp})(\text{tmhd})\}_2$

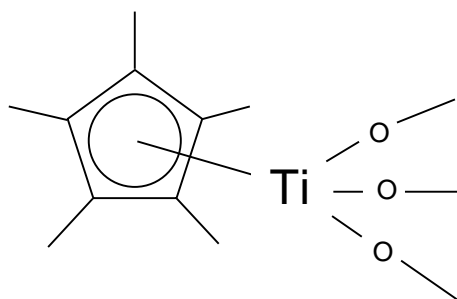


Figure 3.2. Molecule structure of $\text{Ti}(\text{MeO})_3(\text{CpMe}_5)$

그림 3-3은 SrTiO_3 의 ALD 공정 개략도를 나타낸 것이다. TiO_2 층 subcycle은 $\text{Ti}(\text{MeO})_3(\text{CpMe}_5)$ 주입, purge, O_3 주입, purge 순으로 각각 3초, 5초, 2초, 5초 동안 진행하였다.^[11] 산화제로 H_2O 을 사용한 SrO 층 sub-cycle에 대한 ALD 공정 조건을 잡기 위해 각각 $\{\text{Sr}(\text{demamp})(\text{tmhd})\}_2$ 주입시간, purge시간, H_2O 주입 시간, purge 시간을 변화시켜, 증착량이 saturation 되는 ALD 조건을 찾는 실험을 진행하였다. SrTiO_3 박막의 경우 super-cycle 형태로 진행되는데, 각 supercycle은 m번의 TiO_2 증착과 n번의 SrO 증착으로 구성되었다. SrTiO_3 박막의 조성은 super-cycle 내 TiO_2 층과 SrO 층의 sub-cycle 수의 비율에 따라 달라지는데, stoichiometric SrTiO_3 박막이 증착 되는 비율을 확보하기 위해 TiO_2 와 SrO sub-cycle의 비율을 3:2에서 2:3까지 변화시키며 증착하였다.

Perovskite 구조로 결정화된 박막을 in-situ로 증착하기 위해서는 우선 SrTiO_3 박막을 3-4nm 정도 증착 후 N_2 100Torr 분위기에서 650 °C 2분간 rapid thermal annealing (RTA) 과정을 통해 열처리 과정을 진행하였다. 열처리 과정 후, 두께가 다른 샘플을 제작하기 위해 super-cycle 수를 변화시켜가며 증착을 진행하였다.

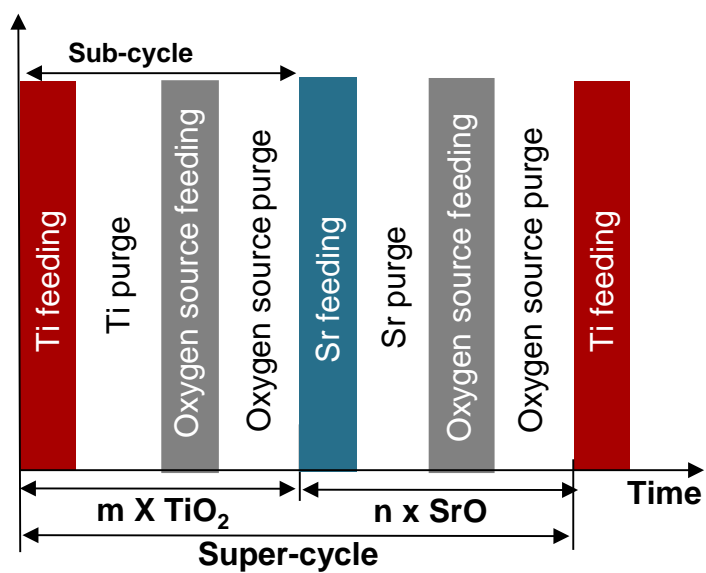


Figure 3.3. Schematic diagram of ALD process of SrTiO_3

3.3 시편 준비 및 증착된 박막 분석

증착된 SrTiO_3 박막의 면밀도와 조성은 X-ray fluorescent spectroscopy (XRF, Thermoscientific, ARL Quant'X)를 이용하여 확인하였다. 박막의 물리적 두께는 single wavelength ellipsometer (Gatner Scientific Corporation, L115)를 이용하여 측정하였다. 박막 내 불순물 농도 및 depth profile을 확인하기 위해 Auger electron spectroscopy (AES, Perkin-Elmer, PHI 660) 분석을 하였다. 증착된 박막의 화학적 결합 상태 및 전자 구조를 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 진행하였다. 증착된 박막의 결정성을 알아보기 위해 glancing angle mode X-ray diffraction (GAXRD), 밀도를 알아보기 위해 X-ray reflectivity (XRR)를 이용하였다. GAXRD 측정시 입사각, scan step size, step 당 시간은 각각 2° , 0.02° , 0.5초이며, XRR 측정시 scan step size, step 당 시간은 각각 0.02° , 0.5초이다. 박막 표면의 형태를 확인하기 위해 Scanning electron microscopy (SEM)을 이용하였으며, 박막 표면의 형태뿐만 아니라 RMS roughness를 확인하기 위해 Atomic force microscopy (AFM)을 이용하였다.

박막의 전기적 특성 분석을 위해 Shadow mask를 이용하여 Pt (60nm)/ RuO_2 (20nm) 상부 전극을 sputtering 방법을 이용하여 Metal-Insulator-Metal (MIM) 구조의 capacitor를 제작하였다. 시편의 하부 전극을 contact하기 위해 시편에 20V 정도의 높은 전압을 순간 가하여 leakage path를 형성시키는 방식을 선택하였다. Capacitance는

Hewlett-Packard 4194A impedance analyzer로 측정 주파수를 10 kHz로 하여 측정하였고, 누설전류는 4140 picoammeter를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 논의

4.1. H₂O 산화제 사용 시 SrTiO₃ 박막의 ALD 공정

조건 확보

4.1.1. H₂O 산화제 사용 시 SrO 박막의 ALD 공정 조건 및 증착 거동

SrTiO₃ 박막을 증착하기에 앞서 {Sr(demamp)(tmhd)}₂ 전구체와 H₂O를 사용하여 SrO 박막 성장에 대한 ALD saturation 거동을 확인하는 실험을 진행하였다. 그림 4-1은 Ru과 Si 기판에 대해서 공정 단계별 시간을 변화시켜 증착량의 변화를 나타낸 것이다. Sr 전구체 주입시간, purge 시간, H₂O 주입 시간, purge 시간에 대해 한 단계의 시간 만을 변화시켜가며 ALD saturation 거동을 확인하였다. 모든 기판에서 Sr 전구체 주입시간 5초, purge 시간 5초, H₂O 주입 시간 2초, purge 시간 5초 일 때 ALD saturation 거동이 나타났다. 이 때 기판에 따라 증착량이 saturation 되는 값에 차이가 있었다. 이는 Si 이 Ru과 같은 금속 기판과 비교해서 표면에 화학흡착이 가능한 사이트가 적기 때문이다. [12]

그림 4-2 에서는 {Sr(demamp)(tmhd)}₂ 전구체와 산화제로 각각 O₃과 H₂O를 사용하여 증착한 SrO 박막의 성장 거동을 비교하여 나타내었다. 낮은 산화력으로 인해 H₂O를 사용하여 증착한 박막의 성장 속도가 Ru 기판에서 0.006 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{cycle}$, Si 기판에서 0.003

$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{cycle}$ 으로 O_3 을 이용했을 때의 $0.028 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{cycle}$, $0.012 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{cycle}$ 와 비교하면 느려진 것을 확인하였다. 하지만 O_3 을 사용하였을 때 Ru 기판에서 나타났던 초기 과증착 현상이 크게 줄어들어 들었다. O_3 을 사용하였을 때 발생하던 초기 과증착 현상의 원인은 다음과 같다. O_3 주입되는 단계에서 O_3 이 Ru 기판의 산화를 일으켜 RuO_x 층을 형성한다. 이 층에 포함된 산소 원자가 그 다음에 진행되는 Sr 전구체 주입단계에서 산소를 제공하여 O_3 이 주입되기도 전에 SrO 층을 형성시켜 초기 과증착 현상을 일으키게 된다.^[12] 하지만 산화력이 상대적으로 약한 H_2O 을 사용하면 산화제 주입 단계에서 Ru 기판의 산화를 막을 수 있어 과증착 현상이 억제 된다. 이를 확인하기 위해 Ru 기판 위에 산화제로 각각 O_3 과 H_2O 을 사용하여 증착한 SrO박막의 Ru 면밀도를 XRF를 통해 확인하였다. Ru 기판이 증착 과정에서 산화가 되면 휘발성이 높은 RuO_4 형태로 날아가버리기 때문에 Ru 면밀도를 비교하면 산화가 발생하였는지 알 수 있다.^[15] 그림 4-3에서 볼 수 있듯이, H_2O 을 사용한 경우에 Ru 면밀도가 거의 감소하지 않았다. 이를 통해 H_2O 을 사용하면 산화제 주입 단계에서 Ru 기판의 산화를 막을 수 있어 과증착 현상이 억제 됨을 확인하였다.

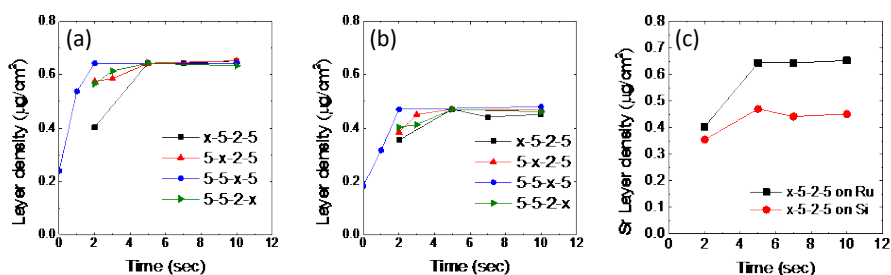


Figure 4.1. The variations in the Sr layer densities of the SrO films as a function of the times of the precursor injection, precursor purge, H_2O injection, and H_2O purge time on (a) Ru, and (b) Si substrates. (c) Summary of variations in the Sr layer density as a function of the precursor injection time on the Ru and Si substrates.

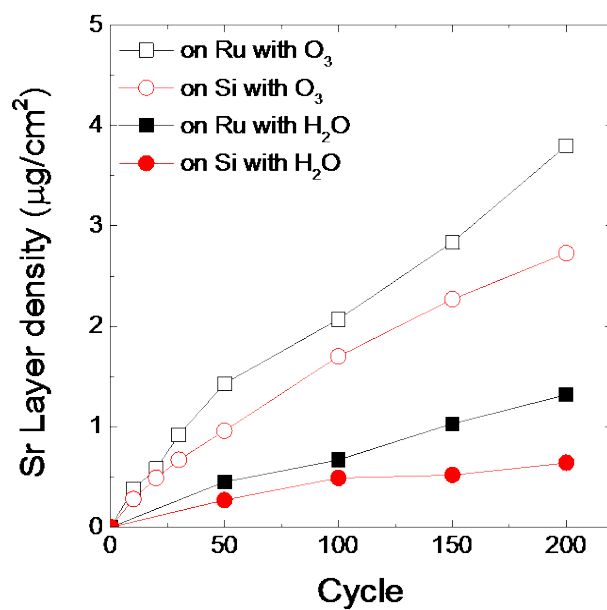


Figure 4.2. Comparison of the growth behavior of the SrO films deposited with O_3 and H_2O on various substrates

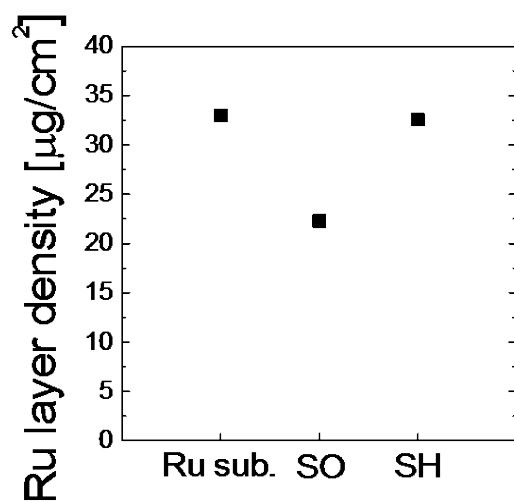


Figure 4.3. Comparison of Ru layer density of the SrO films deposited with O_3 (denoted as SO) and H_2O (SH) on Ru substrates.

4.1.2. H₂O 산화제를 이용하여 SrO 증착 시 SrTiO₃ 박막의 ALD 공정 조건

SrTiO₃ 박막은 앞서 4.1.1절에서 확보한 SrO 증착 조건과 이미 확보된 TiO₂ 증착 조건을 결합하여 증착하였다.^[11] 즉, Sr 전구체 주입 시간 5초, purge 시간 5초, H₂O 주입 시간 2초, purge 시간 5초를 통해 SrO 박막을 증착하였고, Ti 전구체 주입시간 3초, purge 시간 5초, O₃ 주입 시간 2초, purge 시간 5초로 TiO₂ 박막을 번갈아 증착하는 방식으로 증착하였다. 모든 SrTiO₃ ALD는 TiO₂ ALD sub-cycle 부터 시작하는데 이는 초기 SrO 박막의 과증착을 일으킬 수 있는 가능성을 억제하기 위함이다. 그림 4-4는 sub-cycle 비율에 따른 SrTiO₃ 박막의 조성을 나타낸 것으로, $Sr/(Sr+Ti) = 50 \text{ at\%}$ 인 stoichiometric SrTiO₃ 박막 증착을 위한 공정 조건을 확보하기 위함이다. 이 때 증착 순서는 간략하게 표현하기 위해 Sr 전구체 주입(S), Ti 전구체 주입(T), O₃ 주입(O), H₂O 주입(H)으로 표현하였으며, 각 단계에서의 Ar purge 는 별도로 기재하지 않았다. TOSH 순서로 증착하면, sub-cycle 비율이 1:1일 때 $Sr/(Sr+Ti) = 53 \text{ at\%}$ 로 stoichiometric SrTiO₃ 박막이 증착되었다. 하지만 XRF를 통해 Ru 면밀도를 확인할 결과, 여전히 Ru이 산화되는 문제가 발생하였다. 이는 H₂O을 사용했을 때 성장 속도 저하로 1 sub-cycle 만으로는 한 층이 충분히 덮이지 않은 상태에서 다음 TiO₂ 증착 단계에서 주입되는 O₃으로 인해 Ru 기판이 산화되는 것으로 보인다.

이를 해결하기 위해 sub-cycle 비율은 1:1일 때로 유지하면서 SrO

층이 충분히 덮이도록 하기 위해 TOTOSHSH 순서를 도입하였다. 이 순서를 도입하게 되면 SrO sub-cycle이 연속적으로 두 번 진행되기 때문에 충분히 한 층이 덮일 수 있다. 또한, Ru 기판과 SrTiO₃ 박막 사이에 TiO₂ 박막을 3nm 증착하면 Sr 전구체와 Ru 기판 사이의 반응에 의한 초기 과증착 현상을 효과적으로 억제할 수 있으므로 TiO₂ sub-cycle이 연속적으로 두 번 진행되면 비슷한 효과를 얻을 수 있다.^[10] TOTOSHSH 순서로 증착한 결과, sub-cycle 비율이 1:1 일 때 Sr/(Sr+Ti) = 48 at% 로 stoichiometric SrTiO₃ 박막이 증착되었다.

그림 4-5는 증착된 SrTiO₃ 박막의 GAXRD 패턴을 나타낸 것이다. 2θ 값이 22.8°, 32.5°, 40.0°, 46.5° 일 때 나타나는 회절 peak이 각각 perovskite 구조의 SrTiO₃ (100), (110), (111), (200) 면에 해당한다. 이를 통해 증착된 SrTiO₃ 박막이 in situ를 통해 원하는 perovskite 구조로 결정화되었음을 확인하였다. 이 때, 2θ 값이 38.5°, 42.2°, 44.1° 에 나타나는 회절 peak은 증착에 사용한 Ru 기판의 (100), (002), (101) 면에 해당한다.

그림 4-6은 in situ 결정화 시킨 SrTiO₃ 박막에 대해 XRR 분석을 한 것이다. 분석한 박막은 각각 TOSO, TOSH, TOTOSHSH 순서로 증착한 것이며, 모든 박막의 두께는 대략 18nm이다. 같은 두께의 박막에서 critical angle은 박막의 밀도에 비례하므로 증착 순서에 따른 박막 밀도 비교를 위해 critical angle 을 비교하였다. 그 결과, TOSO와 TOTOSHSH 순서로 증착한 박막은 0.27°, TOSH 순서로 증

착한 박막은 0.26° 의 값을 나타내었다. 이를 통해 산화제를 H_2O 로 대체하여 증착하여도 TOTOSHSH 순서로 증착할 경우에 O_3 을 사용했을 때와 유사한 박막 밀도를 가진다는 것을 확인하였다.

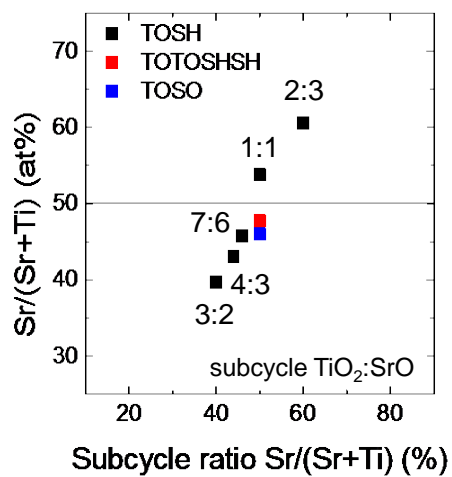


Figure 4.4. Variations in the cation composition ratio as a function of subcycle ratio according to deposition sequence.

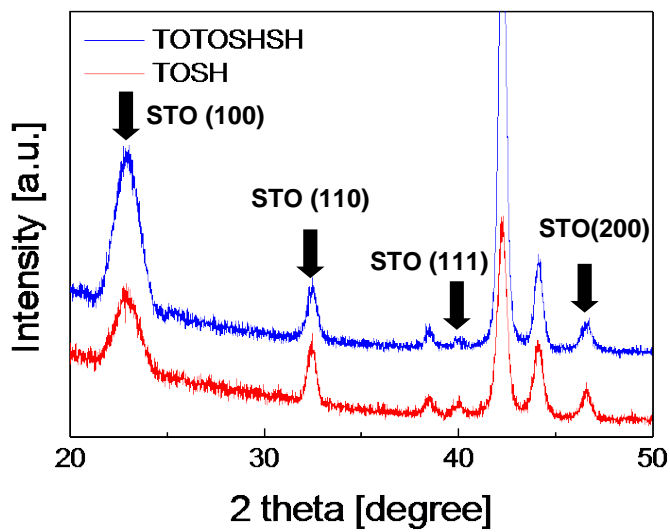


Figure 4.5. Glancing angle mode x-ray diffraction patterns of *in situ* crystallized (20nm) STO films deposited with TOSH and TOTOSHS sequence on the Ru substrate.

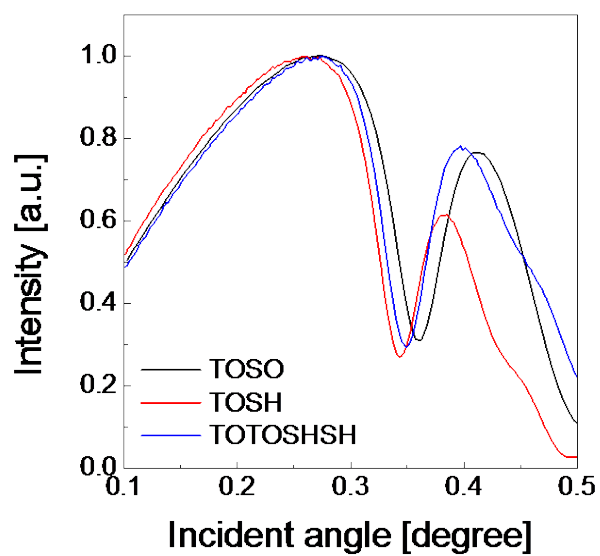


Figure 4.6. X-ray reflectivity spectra of in situ crystallized STO films (18nm) deposited with TOSO, TOSH, TOTOSHSH sequence. These plots were enlarged near the critical angle.^[12]

4.2. H₂O 산화제를 이용해 증착된 SrTiO₃ 박막의 화학적, 전기적 특성 분석

4.2.1. SrTiO₃ 박막의 화학적 특성 분석

SrTiO₃ 박막의 화학적 특성은 AES와 XPS를 통해 분석하였다. 그림 4-7는 TOSO, TOSH, TOTOSHS 순서로 증착된 SrTiO₃ 박막의 depth profile을 나타낸 것이다. 표면 쪽으로 갈수록 Sr 농도가 약간 증가하는 경향을 보이지만, 모든 박막 내에 Sr과 Ti 농도가 전체적으로 균일하게 분포하였다. 무엇보다 carbon impurity가 매우 낮아 산화제를 H₂O로 변경하더라도 carbon impurity에 큰 영향을 끼치지 않음을 확인하였다. 그림 4-7 (b)와 (c)에서와 같이 TOSH, TOTOSHS 순서로 증착한 박막에서는 carbon impurity가 거의 나타나지 않았는데, 이는 사용한 AES 장비가 검출할 수 있는 수준인 1% 미만이기 때문이다.

그림 4-8은 XPS를 통해 SrTiO₃ 박막의 화학적 조성을 분석한 결과이다. 결합에너지 calibration은 C-C 결합에너지(284.5 eV)를 기준으로 진행하였다. 그림 4-8 (a)와 (b)는 증착한 SrTiO₃ 박막을 그대로를 살펴본 것이다. SrTiO₃ C 1s (278.5 eV)와 O 1s (529.2 eV)에 해당하는 peak 외에도 SrCO₃에 해당하는 C 1s 와 O 1s peak이 각각 결합에너지 289.4 eV와 531.2 eV 에서 나타났다.^[16] 하지만 Ar⁺ plasama로 표면 etching을 한 후에는 그림 4-8 (d)와 (e)에서와 같이

SrCO_3 에 해당하는 peak이 거의 사라진 것을 확인할 수 있다. 이는 공기 중에 노출된 표면에만 SrCO_3 가 형성되었고, 박막 내에는 carbon impurity가 거의 나타나지 않았다는 것을 의미하고, 앞서 설명한 AES 분석 결과와도 일치한다. 사용한 Sr 전구체 내에 N 원소가 존재하기 때문에 nitrogen impurity에 대해서도 XPS 분석을 실시하였으나, 어떠한 박막에서도 검출되지 않았다.

그림 4-9는 증착 전 Ru 기판과 SrTiO_3 박막 증착 후의 Ru 면밀도를 XRF를 통해 측정하여 비교한 것이다. TOTOSHSH 순서로 증착한 박막에서 가장 Ru 면밀도의 감소가 적게 나타났고, 이는 산화제로 H_2O 를 사용하여 하부 Ru 기판의 열화가 크게 개선되었음을 의미한다. 또한, 그림 4-10에서와 같이 AFM을 통한 박막 표면의 morphology 비교를 통해서도 기판의 열화에 따른 영향을 확인할 수 있다. SrTiO_3 박막을 TOSO, TOSH, TOTOSHSH 순서로 증착하였을 때 표면 roughness 값은 각각 0.981, 0.417, 0.376 nm로, 산화제로 H_2O 를 사용하였을 때 표면의 roughness 값이 크게 감소하였다. 이는 H_2O 의 사용으로 기판의 열화가 충분히 억제되었고, 보다 균일한 두께로 박막을 증착할 수 있게 되었다는 것을 의미한다.

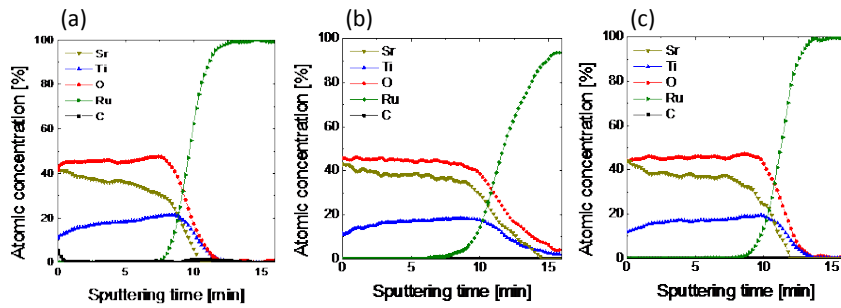


Figure 4.7. The AES depth profile of STO films deposited with (a) TOSO, (b) TOSH, and (c) TOTOSHS sequence on the Ru substrate.

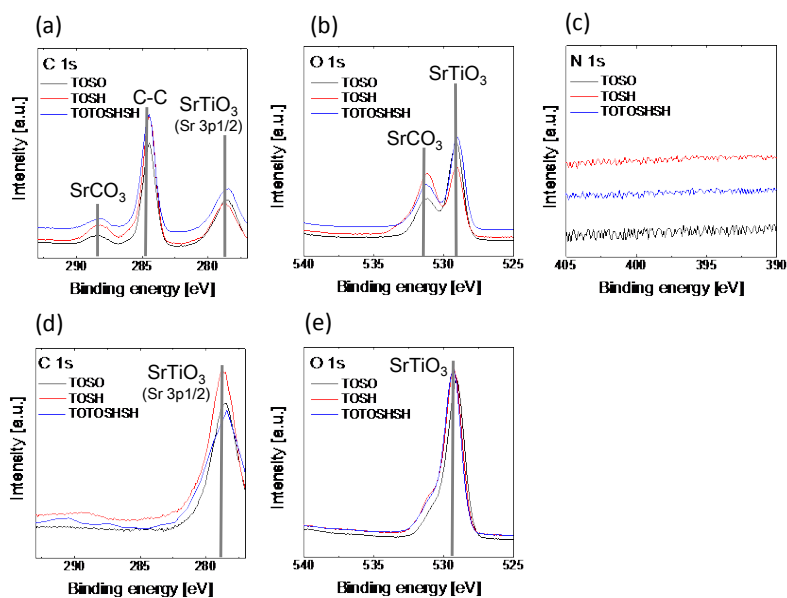


Figure 4.8. The XPS spectra of (a) C 1s, (b) O 1s, and (c) N 1s before surface etching and (d) C 1s, (e) O 1s after surface etching of STO films deposited with TOSO, TOSH, and TOTOSHSH sequence on the Ru substrate.

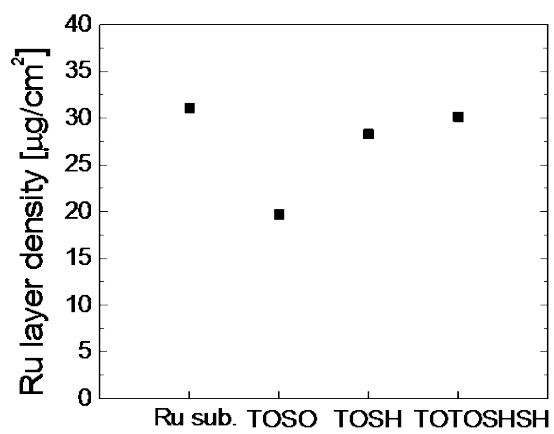


Figure 4.9. Comparison of Ru layer density of the SrTiO_3 films deposited with TOSO, TOSH, and TOTOSHSH sequence on the Ru substrate.

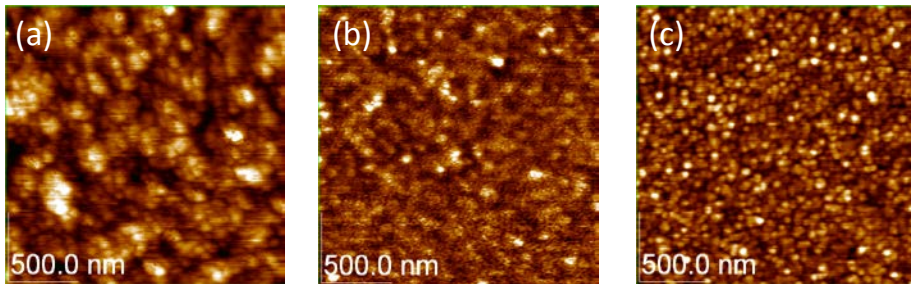


Figure 4.10. AFM image of the in situ crystallized STO films deposited with (a)TOSO, (b)TOSH, and (c)TOTOSHS sequence on the Ru substrate.

4.2.2. SrTiO₃ 박막의 전기적 특성 분석

SrTiO₃ 박막의 전기적 특성 분석은 capacitance와 누설전류 측정을 통해 이루어졌다. in situ로 결정화시킨 SrTiO₃ 박막의 두께를 달리 하여 증착한 다음, 상부 전극으로는 RuO₂를 sputtering 방법을 이용하여 증착하여 Metal-Insulator-Metal (MIM) 구조의 capacitor를 제작하였다.

그림 4-11 (a)와 (c)는 산화제로 H₂O과 O₃을 각각 사용하여 증착한 SrTiO₃ 유전막의 물리적 두께에 따른 등가 산화막 두께 (Equivalent oxide thickness, EOT) 를 나타낸 것이다. 기울기의 역수로부터 계산한 SrTiO₃ 박막의 유전율은 H₂O을 사용한 경우에 236, O₃을 사용한 경우에는 98 이다. 이는 계면 등에서 발생할 수 있는 low k 층의 영향이 배제된 값이다. 산화제로 H₂O을 사용하면 O₃을 사용했을 때에 비해 2배 이상의 높은 유전율을 확보할 수 있었지만, 계면 특성을 나타내는 y절편의 값에서 나타나듯이 여전히 계면의 열화가 존재하였다.

그림 4-11 (b)와 (d)에는 capacitance와 누설전류 특성을 모두 표현하였다. 10⁻⁷ A/cm² 이하의 충분히 낮은 누설전류가 확보된 상태에서 가장 작은 EOT 값은 H₂O을 사용한 경우에 0.62nm, O₃을 사용한 경우에는 0.67nm 이다. 좀 더 정확한 누설전류 특성 비교를 위해 그림 4-12와 같이 유사한 물리적 두께 (physical thickness, t_{phy})에서의 누설전류 특성을 살펴보았다. 산화제로 H₂O을

사용하였을 때 유사한 두께에서 개선된 누설전류 특성을 확인하였다. 이는 4.2.1 절의 그림 4-10 에서 AFM을 통해 확인한 표면 morphology 차이와 연관지어 smooth한 박막 증착이 가능해졌기 때문으로 볼 수 있다.

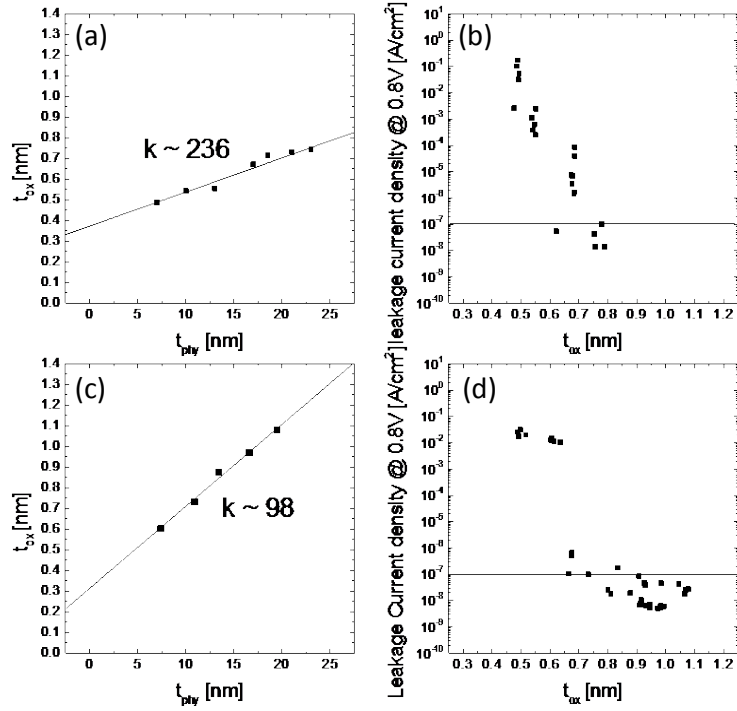


Figure 4.11. Variations in the equivalent oxide thickness of *in situ* crystallized STO films deposited with (a) H_2O , and (c) O_3 as a function of the physical thickness of the STO films. Leakage current density (measured at 0.8V) vs. equivalent oxide thickness plot of *in situ* crystallized STO films deposited with (b) H_2O , and (d) O_3 , respectively.

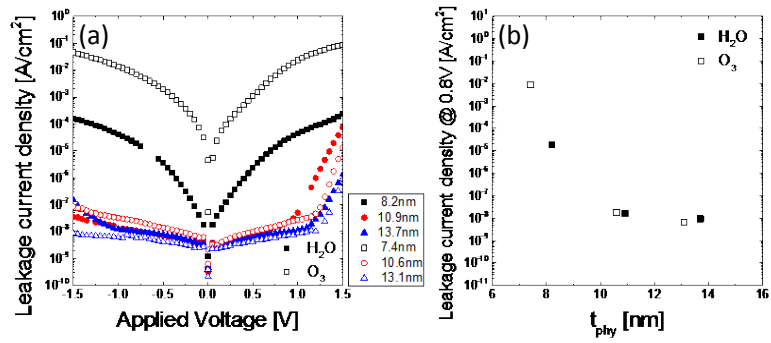


Figure 4.12. (a) Leakage current density vs. applied voltage plot with respect to the physical thickness of *in situ* crystallized STO films deposited with H_2O and O_3 . (b) Leakage current density (measured at 0.8V) vs. physical thickness plot of *in situ* crystallized STO films deposited with H_2O and O_3 .

산화제에 따른 bulk 유전율의 차이는 산화력으로 인한 증착 속도와 관련이 있다. 동일한 두께의 SrTiO_3 박막을 증착하기 위해서는 전체 증착시간이 H_2O 을 이용하였을 때 O_3 에 비해 1.5-1.6 배 정도 더 소요된다. 이러한 증착 과정에서의 노출시간의 차이가 박막의 결정성의 차이를 가져오기 때문에 bulk 유전율의 차이가 발생된다고 판단된다. 이를 확인하기 위해 O_3 을 이용하되, 각 증착 단계에서 Ar purge 시간을 기존 5초에서 10초로 늘려서 결과적으로 전체 증착시간이 H_2O 을 이용하였을 때와 동일하게 하여 증착을 진행하였다.

그림 4-13 은 Ar purge 시간을 늘려서 O_3 을 산화제로 이용하여 증착한 SrTiO_3 유전막의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 증착시간을 늘린 결과, thermal budget의 증가로 인해 박막의 결정화가 잘 유도되어 유전율이 증가하였다. 하지만 고온에 노출되는 시간이 길어짐에 따라 하부 계면의 열화가 심해져 y절편의 값이 약 0.1nm 증가하는 것을 확인하였다. 이는 계면 쪽에 원치 않은 산화막이나 불순물이 형성되었음을 의미한다. 그림 4-14는 H_2O 을 이용하여 증착한 박막과 Ar purge 시간을 늘려서 O_3 을 산화제로 이용하여 증착한 박막 사이의 누설전류 특성을 비교한 것이다. 증착시간을 동일하게 하여 증착하면 O_3 을 산화제로 이용하였을 때에 누설전류 특성이 개선되는 것으로 나타난다. 이는 계면 쪽에 형성된 원치 않은 산화막이나 불순물로 인해 개선되는 것처럼 보이는 효과를 보이는 것으로 판단된다.

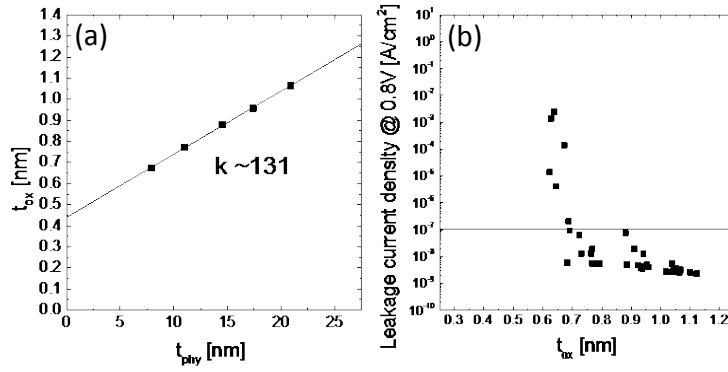


Figure 4.13. (a) Variations in the equivalent oxide thickness of *in situ* crystallized STO films deposited with O_3 increasing Ar purge time. (b) Leakage current density (measured at 0.8V) vs. equivalent oxide thickness plot of *in situ* crystallized STO films deposited with O_3 increasing Ar purge time.

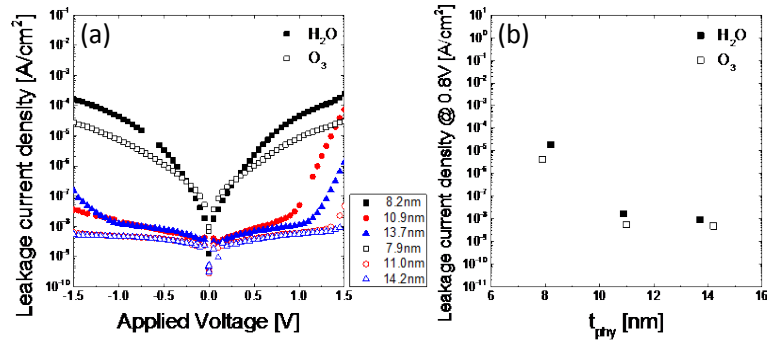


Figure 4.14. (a) Variations in the equivalent oxide thickness of *in situ* crystallized STO films deposited with O_3 increasing Ar purge time. (b) Leakage current density (measured at 0.8V) vs. equivalent oxide thickness plot of *in situ* crystallized STO films deposited with O_3 increasing Ar purge time.

높은 bulk 유전율을 확보하기 위해서는 O_3 을 이용하는 경우에는 증착시간을 늘려 노출 시간을 늘려주어야 하는데, 이러한 과정에서 H_2O 에 비해 하부 계면의 열화 정도가 더 크다. 따라서 산화제로 H_2O 을 이용했을 때 하부 계면의 열화를 줄이면서, 원하는 수준의 높은 bulk 유전율을 확보할 수 있고, 누설전류 특성도 개선된다.

그림 4-15과 4-16 은 산화제로 H_2O 과 O_3 을 각각 사용하여 증착한 $SrTiO_3$ 유전막의 TEM 사진이다. 그림 4-15에서와 같이 산화제로 H_2O 과 O_3 을 사용한 경우 모두 원하는 두께로 균일하게 증착된 것을 확인하였다. 그림 4-16에서는 H_2O 을 이용하여 증착한 $SrTiO_3$ 유전막에서 전체적으로 고르게 분포한 lattice fringes가 나타났다. 이는 박막의 결정화가 잘 이루어졌다는 것을 의미하고, 높은 유전율이 나타나는 것과 부합하는 결과이다. 반면, O_3 을 사용한 경우에는 부분적으로 결정화된 것을 확인하였다.

결과적으로 산화제로 H_2O 과 O_3 을 사용하였을 때 모두 in situ 결정화가 가능한 고온에서 박막을 천천히 성장시킬수록 bulk 유전율은 증가하지만, 하부 계면의 열화가 여전히 심해 y 절편 값의 증가를 가져오는 원치 않은 산화막이나 불순물이 형성되어 전체적인 특성 향상이 어렵다. 따라서 하부 계면의 열화를 막을 수 있는 추가적인 연구가 요구된다.

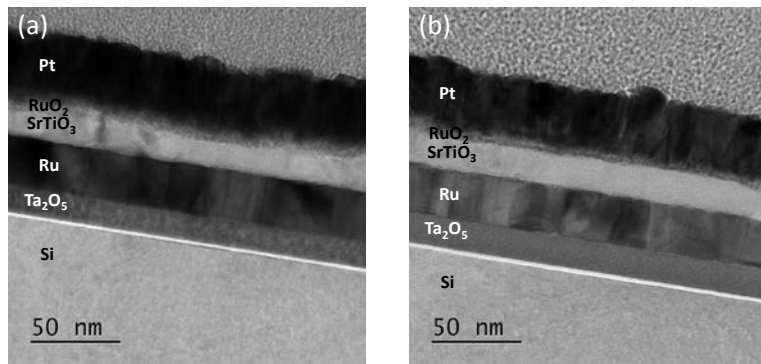


Figure 4.15. The cross-sectional transmission electron microscopy image of the 16-nm-thick *in situ* crystallized STO films deposited with (a) H₂O, and (b) O₃

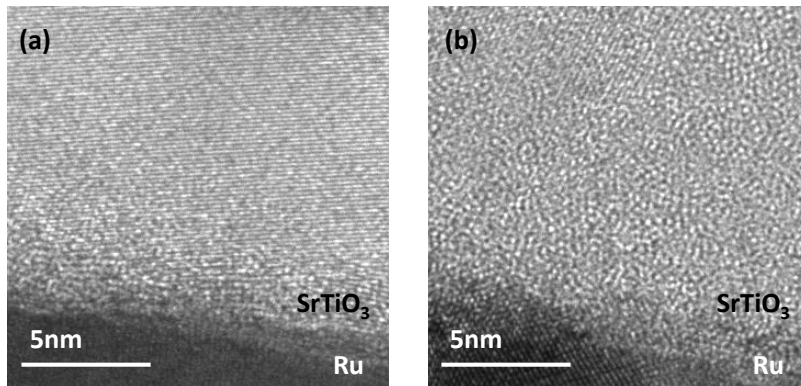


Figure 4.16. The cross-sectional transmission electron microscopy image of the *in situ* crystallized STO films deposited with (a) H₂O, and (b) O₃

4.3. SrTiO₃ 박막의 증착 거동 메커니즘 분석

4.3.1. 산화제와 증착 순서에 따른 SrTiO₃ 박막의 증착 거동 변화

SrTiO₃ 박막은 {Sr(demamp)(tmhd)}₂ 전구체와 Ti(MeO)₃(CpMe₅) 전구체를 사용하여 증착하였다. 사용한 산화제와 증착 순서에 따른 증착량 변화를 살펴보기 위해 각 박막 층의 사이클 수를 40으로 일치시킨 상태에서 산화제와 증착순서를 변화시켜 가며 증착을 진행하였다. 증착 순서는 크게 SrO층의 산화제로 O₃과 H₂O을 사용하는 경우로 나누어 진다. 이 때 TiO₂층에 대해서는 O₃ 만을 산화제로 사용하였는데, 이는 사용한 Ti(MeO)₃(CpMe₅) 전구체가 H₂O에 대해서는 충분한 반응성을 가지지 못해 증착이 되지 않기 때문이다. 증착 순서는 간략하게 표현하기 위해 Sr 전구체 주입(S), Ti 전구체 주입(T), O₃ 주입(O), H₂O 주입(H) 으로 표현하였으며, 각 단계에서의 Ar purge 는 별도로 기재하지 않았다.

표 4-1은 산화제와 증착순서를 변화시켜 가며 증착한 박막의 면밀도를 XRF를 이용하여 측정한 결과이다. 우선, SrO 층 증착시 O₃을 사용한 경우에는 증착 순서에 따른 증착량의 변화는 나타나지 않았다. 반면 H₂O를 사용하면 Ti 증착량이 동일한 사이클을 증착했음에도 불구하고 크게 감소하며, 증착 순서에 따라 증착량의 변화가 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, SrO층만을 H₂O로 증착하였을 때에 O₃에 비해 증착량이 크게 감소하는데 반해 TOSH

순서로 증착을 하면 Sr 증착량이 TOSO 순서로 증착한 박막과 유사한 수준까지 증가하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 사용한 산화제 뿐만 아니라 증착 순서에 따라 증착 거동이 달라진다는 것을 확인하였으며, 해당 메커니즘을 확인하기 위해 각 원소별로 추가적인 실험을 진행하였다.

Table 4.1 Variations in deposition amount (layer densities) according to oxidant and deposition sequence

sequence	Layer density ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Deposition amount of Sr	Deposition amount of Ti	Sr/[Sr+Ti] (%)
TOSO 40cy	2.25	1.45	0.80	49
TOTOSOSO 20cy	2.32	1.51	0.81	50
TOSH 40cy	2.04	1.48	0.56	58
TOTOSHSH 20cy	1.69	1.04	0.65	46
SO 40cy	2.14	2.14	-	100
SH 40cy	0.56	0.56	-	100
TO 40cy	0.85	-	0.85	0

4.3.2. TiO₂ 박막의 증착 거동 메커니즘 분석

TiO₂ 박막의 경우, H₂O 과의 반응성 문제로 인해 산화제로 O₃ 만을 사용하였기 때문에 증착량의 차이는 증착 순서에 기인한다고 볼 수 있다. 표 4-1 에서 Ti 증착량을 살펴보면, TiO₂ 박막 만을 증착한 경우가 면밀도 0.85 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 가장 많았고, SrO 층 증착시 O₃ 을 사용한 경우에 증착 순서에 크게 상관없이 0.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 정도 수준의 면밀도를 나타내었다. 반면, SrO 층에 H₂O 을 사용하게 되면 증착량이 크게 감소하며, 증착 순서에 따라 변화를 보인다. 이를 종합해보면, Ti 증착 거동은 앞서 증착된 층의 전구체와 산화제에 따라 영향을 받는 것을 알 수 있다. TOSO 와 TOTOSOSO 순서의 경우에는 TiO₂ 층 증착 전에 O₃ 을 이용한 SrO 층이 항상 증착되기 때문에 동일한 Ti 증착량을 나타낸다고 볼 수 있다. 이에 반해 TOSH 순서의 경우에는 항상 H₂O 을 이용하여 증착된 SrO 층이 먼저 증착되게 되고, TOTOSHSO 순서의 경우 각각 H₂O 을 이용한 SrO 층과 TiO₂ 층이 나타나게 되므로 이로 인해 증착량의 차이가 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 증착량의 대소관계를 비교했을 때 이전 층이 TiO₂ 일 경우에 TiO₂ 가 가장 증착이 잘 되며, SrO 층일 경우에는 사용한 산화제에 따라 증착량이 달라지는데 O₃ 을 이용한 SrO 층, H₂O 을 이용한 SrO 층 위에서 순서대로 TiO₂ 층의 증착이 잘 이루어지는 것으로 보인다.

이전 층이 TiO₂ 일 경우에 TiO₂ 가 가장 증착되는 원인은 표 4-2 에 나타난 표준형성 자유에너지 값의 비교를 통해 설명 가능하다.

TiO₂ 와 SrO 의 자유에너지를 산소 이온의 개수로 나눈 값을 비교해보면, SrO 가 TiO₂ 에 비해 산소를 더 잘 빼앗는 성질을 가진다.^[9] 따라서 SrO 박막 위에 TiO₂ 증착시 상대적으로 아래층으로부터 제공받을 수 있는 산소의 양이 줄어드는 결과를 가져온다. 또한 SrO 층과 TiO₂ 층 각각이 가지는 Ti 전구체 흡착가능 사이트 수의 차이 역시 이러한 증착량의 차이를 가져올 수 있다. 이는 또한 SrO 층의 산화제에 따른 Ti 증착량의 차이를 가져오는 것으로 보인다. 즉, 그림 4-17 에 나타난 바와 같이 산화제에 따라 SrO 층의 표면의 termination 상태가 달라져 그 다음에 공급되는 Ti 전구체가 흡착되는 정도에 차이를 가져오고, 증착량의 차이로 이어지는 것으로 해석된다.

TOSH 와 TOTOSHSH 순서로 각각 증착하였을 때 Ti 증착량의 차이가 나는 원인을 살펴보기 위해 그림 4-18 와 같이 전체 TiO₂ 사이클 수는 42 사이클로 일치시키면서 SrO 층 바로 위에 증착되는 TiO₂ 층의 비율을 변화시켜가며 증착을 진행하였다. 증착 결과는 표 4-3 과 같다. SrO 층 바로 위에 증착되는 TiO₂ 층의 비율이 감소할수록 Ti 증착량이 증가하다가 TiO₂ 사이클을 3 번 이상 연속적으로 증착하게 되면 Ti 증착량이 0.7 µg/cm² 수준으로 saturation 되는 것을 확인하였다. 이는 이전 층이 TiO₂ 일 경우에 TiO₂ 가 가장 잘 성장하는 것을 보여준다. TOSH 와 TOSHSH 증착 순서에서 증착량의 차이가 나타나는 것은 H₂O 를 사용했을 때에 SrO 1 사이클만 가지고는 아래 TiO₂ 층이 충분히 다 덮이지 않기

때문으로 보인다. TOSH 순서의 경우 아래의 TiO_2 층이 SrO 에 의해
다 덮이지 않기 때문에 그 다음의 TiO_2 증착시 SrO 층 아래에
있는 TiO_2 층의 영향으로 인해 TOSHSH 순서로 증착했을 때보다
증착량이 증가한 것으로 해석된다.

Table 4.2 Standard formation energy of the various materials at 600K

Material	ΔG_f (600K, kJ/mol)
TiO ₂	-833.972
SrO	-530.946
SrTiO ₃	-1502.305
SrCO ₃	-1057.595

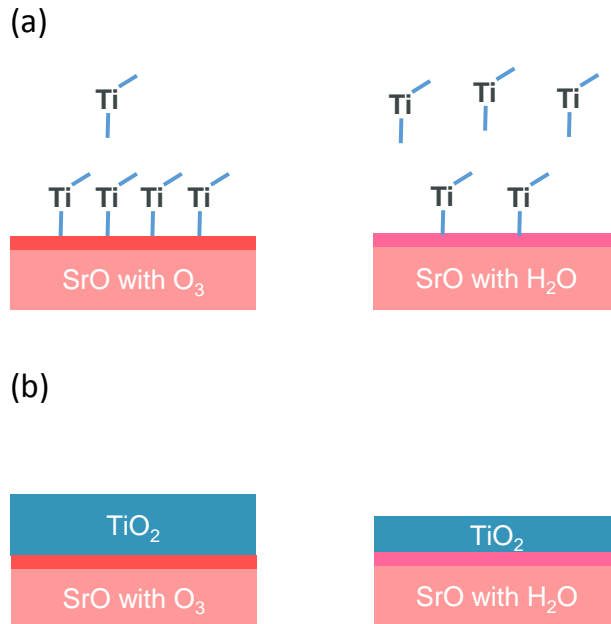


Figure 4.17. Schmetic diagrams of the reaction flow of TiO_2 deposition : (a) Ti precursor injection step, and (b) O_3 injection step on SrO layer deposited with O_3 (left-hand panel) or with H_2O (right-hand panel)

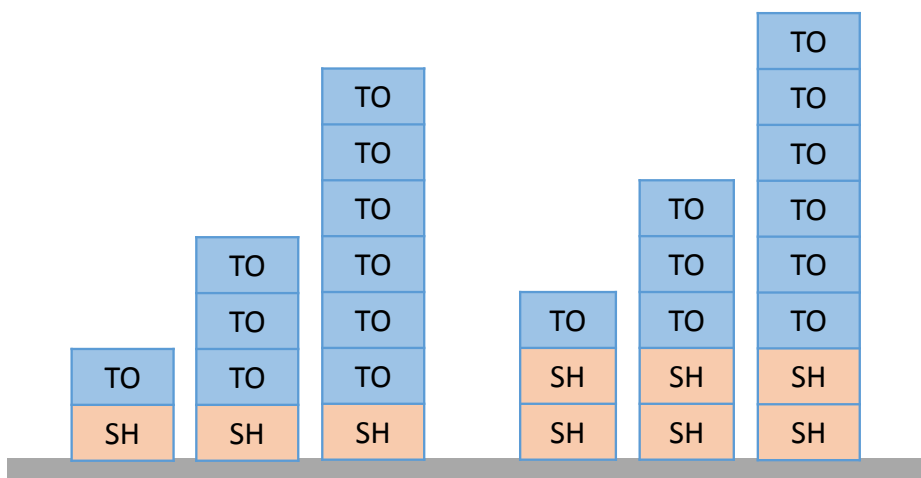


Figure 4.18. Schmetic of SrTiO_3 films stack with variations in ratio of TiO_2 layer deposited right after SrO layer

Table 4.3 Variations in deposition amount (layer densities) according to ratio of TiO₂ layer deposited right after SrO layer

sequence	Layer density ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Deposition amount of Sr	Deposition amount of Ti
TOSH 42cy	2.21	1.58	0.63
TOTOTOSH 14cy	1.22	0.53	0.69
TOTOTOTOTOTOSH 7cy	1.02	0.29	0.73
TOSHS 42cy	2.62	2.14	0.48
TOTOTOSHS 14cy	1.52	0.82	0.70
TOTOTOTOTOTOSHS 7cy	1.13	0.41	0.72

4.3.3. SrO 박막의 증착 거동 메커니즘 분석

표 4-1 에서 Sr 증착량을 보면 크게 두 가지 특이점을 확인할 수 있다. 첫째, 증착시 O_3 을 사용하였을 때에는 증착량이 증착 순서가 달라지더라도 큰 차이가 없는 반면, H_2O 을 사용하면 증착 순서에 따라 증착량의 차이가 있다는 점이다. 또한 SrO 박막을 증착할 때에는 산화제에 따라 증착량이 약 4 배 정도 나게 되는데 TOSH 순서로 $SrTiO_3$ 박막을 증착하게 되면 O_3 을 사용했을 때와 유사한 양의 Sr 증착량을 보인다는 점이다. 이러한 특이점을 나타내는 원인을 파악하기 위해 증착 순서를 살펴보면 SrO 층이 증착되는 경우는 크게 3 가지이다. 앞서 O_3 을 사용하여 증착된 박막 층 위에 Sr 전구체를 주입한 다음, O_3 을 주입한 경우(OSO) 또는 H_2O 을 주입하여 증착한 경우(OSH)와 앞서 H_2O 을 사용하여 증착된 박막 층위에 Sr 전구체와 H_2O 을 순차적으로 주입하여 증착한 경우(HSH)이다. Sr 원소의 증착량을 비교해보면 OSO 와 OSH 순서로 증착했을 때 비슷한 수준의 Sr 양이 증착되고, HSH 순서일 때 이보다 적은 증착량을 보인다. HSH 순서일 때 증착량이 적은 것은 산화제로 반응성이 작은 H_2O 을 사용하였고, H_2O 을 사용하여 증착된 박막 층위에 증착되었기 때문에 4.4.2 절에서 설명한 바와 같이 표면의 termination 의 차이로 인해 Sr 전구체의 흡착 정도의 차이가 나타난 것으로 보인다. OSO 와 OSH 순서로 증착했을 때 비슷한 수준의 Sr 양이 증착된 원인을 설명하기 위해서 세운 가설은 다음과 같다. TiO_2 박막 위에 Sr 전구체를 주입하여 흡착이

되면 Sr 이 TiO_2 박막 내에 있는 산소를 빼앗아 오게 된다. 하부에 O_3 처리가 되어 있는 경우에는 이미 산소가 충분히 존재하기 때문에 Sr 전구체의 흡착도 잘 이루어지며, 이 때 흡착되는 Sr 전구체의 양은 동일하게 된다. 흡착이 되면서 대부분 Sr-O 상태로 바뀌기 때문에 후속 단계에서 주입되는 산화제의 종류에 증착량이 큰 영향을 받지 않게 된다. 세운 가설이 타당하다면, TiO_2 박막 내 oxygen vacancy 가 형성된 상태가 될 것으로 예상할 수 있다.

이를 확인하기 위해 그림 4-19 에서와 같이 전체 TiO_2 사이클 수는 42 사이클로 일치시키면서 SrO 층이 바로 위에 증착되는 TiO_2 층의 비율을 변화시켜가며 증착을 진행하였다. 이렇게 증착한 박막에 대해서 XPS 분석 방법을 이용하여 화학적 분석을 진행하였다.

그림 4-20 에서 볼 수 있듯이, SrTiO_3 박막을 증착하면 458.5 eV binding energy (BE) 부근에 Ti $2p_{3/2}$ peak 이 나타나게 된다. 그림 4-21 에 XPS peak fitting 을 진행한 결과를 나타내었다. Ti $2p_{3/2}$ peak 은 458.5 eV BE 부근에 main peak 이 위치하고, 457.4 eV BE 부근에 minor peak 이 포함되어 있다. 이는 TiO_2 가 아닌 TiO_x 형태의 상에 해당한다. peak 의 면적을 통해 해당 상을 가지는 Ti 원소의 at% 를 구할 수 있다. 그 결과 TOSH 순서로 증착된 박막에서 8.8 at%, TOTOTOSH 순서는 3.8 at%, TOSO 순서는 3.9 at%, TOTOTOSO 순서의 경우 3.08 at% 로 나타났다. 그림 4-21 (a) 에 해당하는

TOSH 순서로 증착된 SrTiO_3 박막에서만 TiO_x 상의 비율이 다른 박막에 비해 높게 나타나는 것을 확인하였다. 이는 Sr 전구체 흡착 후 주입되는 산화제의 산화력에 따라 흡착 과정에서 TiO_2 에 생성된 oxygen vacancy 가 회복될 수 있는 경우가 존재함을 의미한다. 즉, TOTOTOSH, TOTOTOSO 와 TOSO 순서로 증착할 경우에는 SrO 증착과정 또는 그 다음 TiO_2 박막이 증착되면서 O_3 주입이 오랫동안 지속되기 때문에 흡착과정에서 발생한 TiO_2 층 내의 oxygen vacancy 가 회복되게 된다. 반면, TOSH 순서로 증착한 박막의 경우 산화력이 상대적으로 약한 H_2O 을 주입하기 때문에 TiO_2 층 내의 oxygen vacancy 가 미처 회복되지 못하게 된다. 따라서 SrO 박막 바로 아래의 TiO_2 층의 화학적 변화가 생겨 TiO_x 상의 비율이 높게 나타났다고 해석된다.

결론적으로 SrTiO_3 박막 증착시 Sr 증착량은 Sr 의 oxygen scavenging effect 에 의해 표면의 termination 에 따라 결정되고, Sr 전구체 주입 이후에 주입되는 산화제의 산화력에 따라 아래 TiO_2 층의 화학적 변화의 차이가 발생하게 된다.

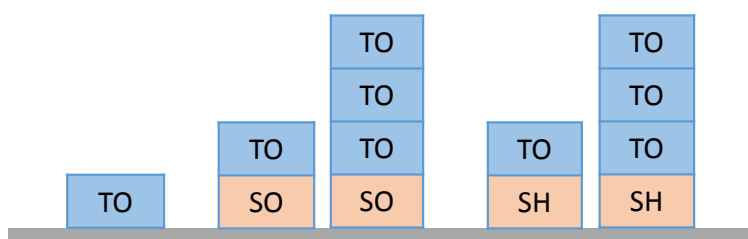


Figure 4.19. Schmetic of SrTiO_3 films stack with variations in ratio of TiO_2 layer deposited right before SrO layer and oxidant of SrO layer

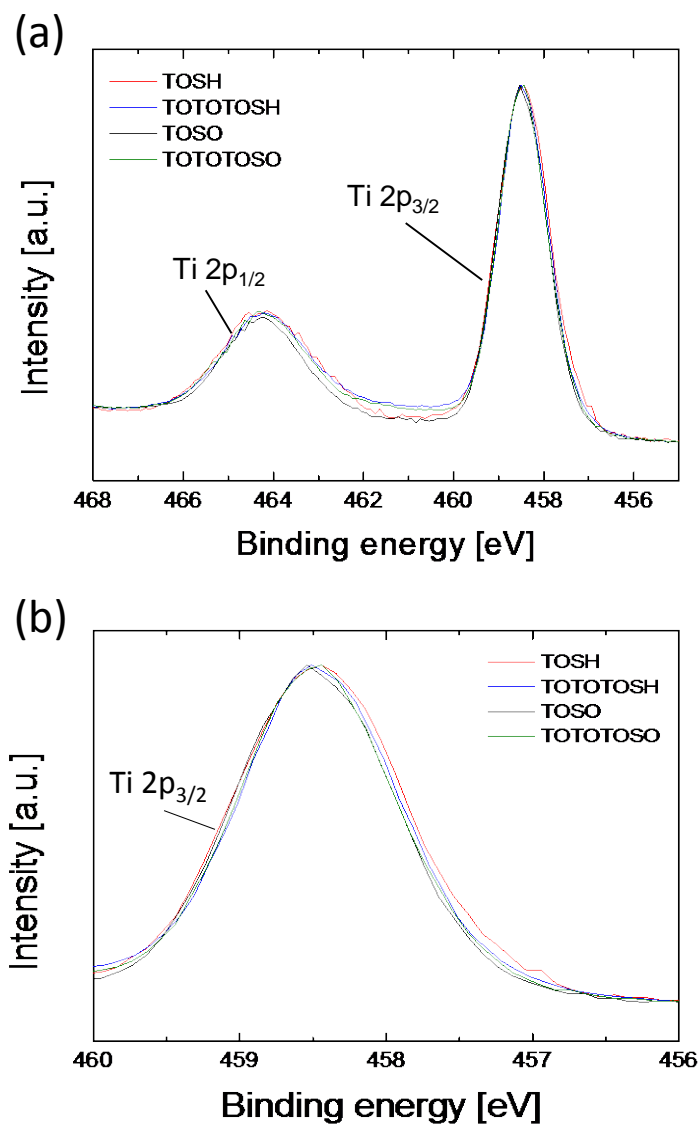


Figure 4.20. (a) The XP spectra of Ti 2p of STO films deposited in different sequence (b) The XP spectra of Ti 2p of STO films. These plots were enlarged near binding energy values of 458.5eV.

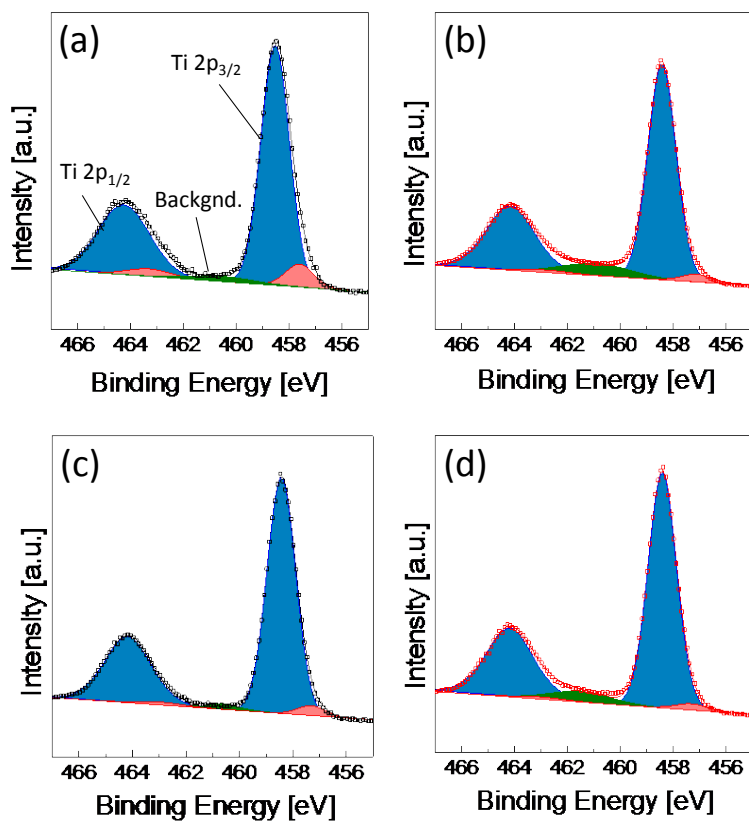


Figure 4.21. Peak fits of Ti 2p spectra of STO films deposited with sequence of (a) TOSH, (b) TOTOTOSH, (c) TOSO, (d) TOTOTOSO.

5. 결론

본 논문은 DRAM 캐퍼시터에 응용될 수 있는 차세대 유전막 물질인 SrTiO_3 박막을 ALD 공정을 통하여 증착하고, 하부 Ru 기관의 열화를 억제하기 위해 SrO 층의 산화제를 기존 O_3 에서 산화력이 상대적으로 낮은 H_2O 을 사용하였을 때에 나타나는 박막의 화학적, 전기적 특성 변화에 대하여 분석하였다.

$\{\text{Sr}(\text{demamp})(\text{tmhd})\}_2$ 전구체와 H_2O 을 사용하여 SrO 박막을 성장시켰을 때 나타나는 증착량의 변화를 통해 ALD saturation 거동을 확인하였고, ALD 증착이 가능한 공정 조건을 확보하였다. SrTiO_3 박막은 앞서 확보한 SrO 증착 조건과 기존에 확보된 $\text{Ti}(\text{MeO})_3(\text{CpMe}_5)$ 전구체를 사용한 TiO_2 증착 조건과 결합하여 증착하였다. 한 super-cycle 내에서 SrO와 TiO_2 박막의 sub-cycle이 각각 연속적으로 두 번씩 진행되도록 하여 sub-cycle 비율이 1:1 일 때 stoichiometric SrTiO_3 박막 증착이 가능하였다. 증착된 SrTiO_3 박막은 in situ 결정화를 통해 perovskite구조로 결정화 된 것을 GAXRD 패턴을 통해 확인하였다. 또한, XRR 분석을 통해 H_2O 를 산화제로 사용하더라도 기존 O_3 으로 증착한 박막과 유사한 밀도를 가지는 박막 증착이 가능함을 확인하였다.

SrTiO_3 박막 내 Sr과 Ti 농도가 전체적으로 균일하게 분포하였고, carbon impurity가 1% 미만으로 나타났다. 이는 Ar^+ plasama로 표면 etching 을 한 후에 확인한 박막의 화학적 조성 분석 결과와도 일

치하였다. H_2O 을 이용하여 증착한 박막에서 가장 적은 Ru 면밀도 감소가 확인하여 상대적으로 산화력이 약한 H_2O 사용으로 하부 Ru 기판의 열화가 크게 개선된 것을 확인하였다. 또한, 표면의 roughness 값이 크게 감소하여 보다 균일한 두께로 박막 증착이 가능해졌다.

증착된 SrTiO_3 박막의 유전율은 236 이고, 10^{-7} A/cm^2 이하의 누설전류 특성이 확보된 상태에서 최저 EOT 값은 0.62nm로 나타났다. 산화제로 H_2O 을 사용하면 O_3 을 사용했을 때에 비해 2배 이상의 높은 유전율을 확보할 수 있었지만, 계면 특성을 나타내는 y절편의 값에서 나타나듯이 여전히 계면의 열화가 존재하였다. 높은 유전율 확보가 가능했던 것은 H_2O 과 O_3 사이의 증착 속도 차이에 따른 것이다. 증착 속도에 따른 노출 시간의 차이로 인하여 박막의 결정성 차이가 발생하는 것을 확인하였다. 기대하는 수준의 높은 bulk 유전율을 확보하기 위해서는 in situ 결정화가 가능한 고온에서 박막을 천천히 성장시킬 필요가 있는데, 이 과정에서 y 절편 값의 증가를 가져오는 원치 않은 산화막이나 불순물이 하부 계면에 형성되어 전체적인 특성 향상이 어렵게 된다. 따라서 하부 계면의 열화를 막을 수 있는 추가적인 연구가 필수적이다.

또한, 사용한 산화제와 SrO 층과 TiO_2 층의 증착 순서에 따른 증착량의 차이를 바탕으로 SrTiO_3 박막 증착 메커니즘에 대해 가설을 세우고, 실험을 통해 해당 가설이 타당한지에 대해 논의하였다. TiO_2 층은 표준형성 자유에너지 값의 차이로 인해 SrO 층보다는

TiO_2 층에서 성장이 잘 되는 것을 확인하였다. TiO_2 층을 SrO 층 위에 증착할 때에는 SrO 층 증착에 사용된 산화제에 따라 증착량이 영향을 받는다. 이는 산화제에 따라 SrO 층 표면의 termination 상태가 달라져 다음 단계에서 주입되는 Ti 전구체가 흡착되는 정도가 달라지기 때문이다. SrO 층 역시 앞 단계에서 증착된 박막의 산화제에 따라 표면의 termination 차이의 영향을 받아 전구체의 흡착 정도의 차이가 있었다. 반면, SrO 층 증착에 사용되는 산화제를 달리한 경우에는 산화력 차이가 있음에도 불구하고 유사한 수준으로 증착되는 것을 확인하였다. 이는 TiO_2 박막 위에 Sr 전구체를 주입하여 흡착이 되면 Sr 이 TiO_2 박막 내에 있는 산소를 빼앗아 오게 되는데 하부에 O_3 처리가 되어 있는 경우에는 이미 산소가 충분히 존재하기 때문에 Sr 전구체의 흡착도 잘 이루어지며, 흡착이 되면서 대부분 Sr-O 상태로 바뀌기 때문에 후속 단계에서 주입되는 산화제의 종류에 증착량이 큰 영향을 받지 않게 되기 때문이다. 다만, Sr 전구체 흡착 후 주입되는 산화제의 산화력에 따라 흡착 과정에서 TiO_2 층에 생성된 oxygen vacancy가 회복 여부가 달라지게 된다. SrO 증착과정 또는 그 다음 TiO_2 박막이 증착 되면서 O_3 주입이 오랫동안 지속되는 경우에는 흡착과정에서 발생한 TiO_2 층 내의 oxygen vacancy가 O_3 의 높은 산화력으로 인해서 회복되게 된다. 이로 인해 H_2O 을 이용하여 증착한 경우에만 SrO 박막 바로 아래의 TiO_2 층의 화학적 변화가 생긴 것을 확인하였다.

Reference

- [1] Miikkulainen et al., J. Appl. Phys., 113, 021301 (2013)
- [2] Anne Kosola et al., Applied surface Science, 211, 102-112 (2003)
- [3] S. Y. Shin et al., Kor. J. Mater. Res., 23 (8) (2013)
- [4] L. Niinisto et al., Phys. stat. sol. (a), 201 (7), 1443-1452 (2004)
- [5] S. Rentrop et al., Thin Solid Films, 577, 134-142 (2015)
- [6] J. Robertson et al., Appl. Phys. Lett., 74, 1168 (1999)
- [7] O. S. Kwon et al., J. Electrochem. Soc., 154 (6), G127 (2007)
- [8] S. W. Lee et al., Appl. Phys. Lett., 92(22), 222903 (2008)
- [9] S. W. Lee et al., Chem. Mater. , 23 (8), 2227 (2011)
- [10] W. Lee et al., J. Mater. Chem. 22 (30), 15037 (2012)
- [11] W. Lee et al., Chem. Mater. , 25 (6), 953 (2013)
- [12] W. Lee et al., Chem. Mater., 27, 3881-3891 (2015)
- [13] M. A. Pawlak et al., Appl. Phys. Lett. , 97, 162906 (2010)
- [14] M. A. Pawlak et al., Appl. Phys. Lett. , 98, 182902 (2011)
- [15] Nakahara et al., J. Vac. Sci. Technol. B 19(6), 2133-2136 (2001)
- [16] NIST. X-ray Photoelectron Spectroscopy Database,
<http://srdata.nist.gov/xps/>

List of Publications

Journal Papers

1. Woojin Jeon, Sijung Yoo, Hyo Kyeom Kim, Woongkyu Lee, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung**, Cheol Jin Cho, Seong Keun Kim, and Cheol Seong Hwang, "Evaluating the Top Electrode Material for Achieving an Equivalent Oxide Thickness Smaller than 0.4 nm from an Al-Doped TiO₂ Film", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 21632 (2014)
2. Woongkyu Lee, Woojin Jeon, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung**, Han Joon Kim, Taeyong Eom, Sheby Mary George, Bo Keun Park, Jeong Hwan Han, Chang Gyoung Kim, Taek-Mo Chung, Sang Woon Lee, and Cheol Seong Hwang, "Improved Initial Growth Behavior of SrO and SrTiO₃ Films Grown by Atomic Layer Deposition Using {Sr(demamp)(tmhd)}₂ as Sr-Precursor", *Chem. Mater.* **27**, 3881-3891 (2015)
3. Woojin Jeon, Sang Ho Rha, Woongkyu Lee, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung**, Sang Hyun Kim, Cheol Jin Cho, Seong Keun Kim, and Cheol Seong Hwang, "Asymmetry in electrical properties of Al-doped TiO₂ film with respect to bias voltage", *Phys. Status Solidi RRL* **9**, 7, 410 (2015)
4. Woongkyu Lee, Sijung Yoo, Woojin Jeon, Yeon Woo Yoo, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung**, Han Joon Kim, SangWoon Lee, and Cheol Seong Hwang, "Reducing the nano-scale defect formation of atomic-layer-deposited SrTiO₃ films by adjusting the cooling rate of the crystallization annealing of the seed layer", *Thin Solid Films* **589**, 723-729 (2015)

Conferences

1. Woongkyu Lee, Woojin Jeon, Yeon Woo Yoo, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung**, Taek-Mo Chung, Chang Gyoung Kim, Bo Keun Park, Sheby M. George, and Cheol Seong Hwang, "Atomic Layer Deposition of SrTiO₃ Films with Sr(demamp)(tmhd) as Sr-precursor", *ALD 2014*, Granvia Hotel, Kyoto, Japan, June 15-18, 2014 – oral

2. Woongkyu Lee, Woojin Jeon, Yeon Woo Yoo, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung**, Taek-Mo Chung, Bo Keun Park, Sheby M. George, Chang Gyoung Kim, and Cheol Seong Hwang, "Improved Initial Growth Behavior of Atomic Layer Deposited SrTiO_3 Films with $[\text{Sr}(\text{demamp})(\text{tmhd})]_2$ as Sr-precursor", *PacSurf 2014*, Hapuna Beach Prince Hotel, Kohala Coast, Hawaii, US, December 7-11, 2014 – poster
3. Woojin Jeon, Woongkyu Lee, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung**, Cheol Seong Hwang, "Chemistry of Active Oxygen in RuO_x and Its Influence on the Atomic Layer Deposition of TiO_2 Films", *PacSurf 2014*, Hapuna Beach Prince Hotel, Kohala Coast, Hawaii, US, December 7-11, 2014 - poster.
4. Woojin Jeon, Sijung Yoo, Hyo Kyeom Kim, Woongkyu Lee, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung**, and Cheol Seong Hwang, "Evaluating the top electrode material for achieving an equivalent oxide thickness smaller than 0.4nm from an Al-doped TiO_2 film", Feb 10-12, Incheon, *22nd Korean Conference on Semiconductors*, 2015-oral.
5. Cheol Hyun An, Woongkyu Lee, Woojin Jeon, **Min Jung Chung**, and Cheol Seong Hwang, "ALD-like growth behavior of Ru thin film with RuO_4 precursor", Feb 10-12, Incheon, *22nd Korean Conference on Semiconductors*, 2015-poster
6. **Min Jung Chung**, Woongkyu Lee, Woojin Jeon, Cheol Hyun An, and Cheol Seong Hwang, "Comparison of H_2O and O_3 as oxidant in atomic layer deposition of STO films", Feb 10-12, Incheon, *22nd Korean Conference on Semiconductors*, 2015-poster.
7. Woongkyu Lee, Woojin Jeon, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung** and Cheol Seong Hwang, "Capacitor dielectric and electrodes for DRAM with sub-20nm design rule", *ALD 2015*, Hilton Hotel, Portland, USA, June 28 - July 1, 2015 – invited
8. Woongkyu Lee, Woojin Jeon, Cheol Hyun An, **Min Jung Chung** and Cheol Seong Hwang, "Atomic Layer Deposition of SrTiO_3 Films with $\{\text{Sr}(\text{demamp})(\text{tmhd})\}_2$ for DRAM Capacitor Application", *ALD 2015*, Hilton Hotel, Portland, USA, June 28 - July 1, 2015 - oral.

9. Cheol Hyun An, Woojin Jeon, Woongkyu Lee, **Min Jung Chung**, Lansalot Clement and Cheol Seong Hwang, "ALD growth of Ru thin films and application as a capacitor electrode", *ALD 2015*, Hilton Hotel, Portland, USA, June 28 - July 1, 2015 - poster.

Abstract (in English)

SrTiO₃ (STO) and its atomic layer deposition (ALD) process have been studied for next-generation DRAM capacitor dielectric due to its high dielectric constant, however, it has severe problem about the degradation of bottom electrode by O₃ oxidant. In this work, STO ALD process with H₂O oxidant and its chemical and electrical properties were evaluated. Also, the analysis on the growth mechanism of STO ALD with respect to the oxidant was performed.

An ALD process for SrO film growth was developed using {Sr(demamp)(tmhd)}₂ and H₂O as Sr precursor and oxidant, respectively, for obtaining stoichiometric and carbon-contamination free STO thin film ALD process with combination of TiO ALD process by Ti(MeO)₃(CpMe₅) and O₃, which was previously reported process.

The electrical properties of this STO film was conducted with metal-insulator-metal capacitor using Ru and RuO₂ as bottom and top electrode, respectively. The bulk dielectric constant of 238 of STO thin film by SrO ALD with H₂O as oxidant, which was dramatically improved compare to that of by O₃, seemed that it was caused by the crystallinity enhancement of STO thin film due to increased process time. Also, Leakage current density of STO film was reduced by alleviated bottom electrode degradation, in turn, 0.62 nm of equivalent oxide thickness was obtained with $< 10^{-7}$ A/cm² @0.8 V of leakage current density. Therefore, the properties of STO thin film and MIM capacitor were enhanced by using H₂O-SrO ALD process.

The analysis on peculiar growth behavior of STO ALD process by using different oxidants for SrO and TiO₂ deposition process was conducted. The deposited amount of Ti was decreased when the oxidant of SrO ALD process

was replaced O_3 with H_2O and even TiO was deposited with same oxidant as O_3 , while that of Sr was not changed. The oxygen scavenging effect of $\{Sr(demamp)(tmhd)\}_2$, precursor of Sr , was accounted for this unexpected behavior. It was also supposed that Ti deposition rate was influenced by the surface termination, which would determine the adsorption amount of $Ti(MeO)_3(CpMe_5)$, according to oxidant of SrO ALD.

Keyword : $SrTiO_3$, atomic layer deposition, DRAM, capacitor, H_2O , O_3 , oxidant, crystallinity, growth behavior, oxygen scavenging effect

Student number : 2014-21472

Min Jung Chung